

РДРЗ-2024

ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

с международным участием

«VIII РОССИЙСКИЙ ДЕНЬ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ»

Нижний Новгород, 13–16 февраля 2024

Тезисы Всероссийской конференции «VIII Российский день редких земель»

Нижний Новгород: ННГУ – ИМХ РАН, 2024, 258 с.

Традиционно «Российский день редких земель» собирает ведущих ученых в области редкоземельных металлов со всей России. Ранее встречи проходили в Нижнем Новгороде (ИМХ РАН, 2015, 2016 и 2019 гг.), Новосибирске (ИНХ СО РАН, 2017 и 2020 г.), Москве (ИНЭОС РАН, 2018 г.), Казани (ИОФХ ФИЦ КазНЦ РАН, 2022 г.). Идея проведения данной конференции принадлежит одному из основоположников элементоорганической химии РЗМ в России – профессору, д.х.н. М.Н. Бочкареву, приоритетом которого на протяжении всей творческой научной жизни была и остается химия РЗМ.

Научная программа конференции охватывает все важнейшие аспекты и общемировые тенденции в химии редкоземельных металлов (РЗМ), включая органические, неорганические, координационные и гибридные производные, а также неорганические материалы на основе РЗМ.

ОРГАНИЗАТОРЫ

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Российская академия наук

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ КОНФЕРЕНЦИИ

Федюшкин И.Л., академик РАН (ИМХ РАН, Нижний Новгород)

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ:

Еременко И.Л., академик РАН (ИОНХ РАН, Москва)

Трифонов А.А., член-корр. РАН (ИНЭОС РАН, Москва)

Горбунова Ю.Г., академик РАН (ИОНХ РАН, Москва)

Бочкарев М.Н., д.х.н., проф. (ИМХ РАН, Нижний Новгород)

Конченко С.Н., д.х.н., проф. (ИНХ СО РАН, Новосибирск)

Мустафина А.Р., д.х.н. (ИОФХ РАН, Казань)

Любов Д.М., к.х.н. (ИМХ РАН, Нижний Новгород)

Балашова Т.В., к.х.н. (ИМХ РАН, Нижний Новгород)

ОФИЦИАЛЬНЫЙ СПОНСОР – ПАО Промсвязьбанк



Расписание работы конференции	
14.02.2024.	
9:00 Регистрация участников	
Сессия 1.	
9:30 – 9:45	<i>Открытие конференции</i>
9:45 – 11:30	Пленарные и устные доклады
11:30 – 13:00 – ОБЕД	
Сессия 2. Председатель – Мустафина А.Р.	
13:00 – 15:00	Пленарные и устные доклады
15:00 – 15:30 – КОФЕ-ПАУЗА	
Сессия 3. Председатель – Шевельков А.В.	
15:30 – 17:15	Устные доклады
15.02.2024.	
Сессия 4.	
9:30 – 11:30	Пленарные и устные доклады
11:30 – 13:00 – ОБЕД	
Сессия 5.	
13:00 – 15:00	Пленарные и устные доклады
15:00 – 15:30 – КОФЕ-ПАУЗА	
Сессия 6.	
15:30 – 16:45	Устные доклады
17:00 – 19:00	<i>Стендовая сессия</i>
16.02.2024	
Сессия 7 (Большой зал).	
9:30 – 10:00	Пленарный доклад
10:00 – 11:30	Устные доклады
Сессия 8 (Малый зал).	
10:00 – 11:30	Устные доклады
11:30 – 13:00 – ОБЕД	
Сессия 9 (Большой зал).	
13:00 – 14:20	Устные доклады
Сессия 10 (Малый зал). Председатель – Уточникова В.В.	
13:00 – 14:20	Устные доклады
с 14:20	<i>Заккрытие конференции</i>

ТЕЗИСЫ ПЛЕНАРНЫХ ДОКЛАДОВ

КОМПЛЕКСЫ РЕДКО- И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В КАТАЛИЗЕ ОБРАЗОВАНИЯ СВЯЗЕЙ С–С И С–Е (Е = N, P, Si). НОВЫЙ ПОДХОД К АКТИВАЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СУБСТРАТОВ

А. Н. Селихов,^а М. А. Богачёв,^б А. А. Кисель,^б А. И. Бабкин,^б А. А. Трифонов^{а,б}

*а) Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН,
603950, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тropicина, 49.*

*б) Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, 28*

Алкильные и катионные алкильные комплексы редко- и щелочноземельных металлов представляют большой интерес благодаря своему каталитическому потенциалу в превращениях ненасыщенных субстратов, а также способности активировать обычно инертные sp^3 - и sp^2 -гибридизованные СН-связи.

Гетеробиметаллические бензгидрильные комплексы $\{[(p-tBuC_6H_4)_2CH]_3M\}K$ ($M = Yb(II), Ca(II)$) продемонстрировали беспрецедентную каталитическую активность и 100% региоселективность в межмолекулярном гидроаминировании олефинов, что позволяет вовлекать в реакцию широкий спектр субстратов, включая этилен (1 атм), субстраты с интернальными связями $C=C$, а также различные первичные и вторичные амины. Комплекс Ca впервые позволил провести каскадное гидроаминирование/гидроаминоалкилирование стирола NH_3 , приводящее к образованию N,N-дифенетил-1,4-дифенилбутан-2-амин.

Катионные бензгидрильные комплексы $[(p-tBu-C_6H_4)_2CH]_2Ln[(p-tBu-C_6H_4)_2CHV(C_6F_5)_3]$ ($Ln = La, Nd$) оказались высокоэффективными, регио- и хемоселективными катализаторами реакций гидроарилрования и гидробензилирования связей $C=C$ различных субстратов замещенными пиридинами – атомэкономного метода образования связей С–С.

На основе катионных алкильных комплексов Sc и Y разработан эффективный каталитический метод образования связи С–Si, основанный на дегидросочетании анизолов с первичными, вторичными и третичными гидросиланами. Реакция протекает в мягких условиях, при достаточно низкой загрузке катализатора и в отсутствие поглотителя H_2 .

Разработан катализатор постадийного алкилирования RH_3 стиролом, позволяющий селективно и с хорошим выходом синтезировать первичные, вторичные или третичные е органофосфины. Постадийное алкилирование RH_3 различными замещенными стиrolами может быть эффективно применено в качестве подхода к несимметричным вторичным и третичным фосфинам.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 23-73-10148).

e-mail: trif@iomc.ras.ru

КОМПЛЕКСЫ ТЕРБИЯ, ЕВРОПИЯ И ГАДОЛИНИЯ В КАЧЕСТВЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ БЛОКОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ СЕНСОРОВ, МАРКЕРОВ И КОНТРАСТНЫХ АГЕНТОВ.

А. Р. Мустафина

ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН

Уникальная металл-центровая люминесценция комплексов лантанидов и ее зависимость от лигандного окружения иона металла - это основа для разработки сенсорных методик. При этом, лабильность комплексов лантанидов способствует генерации быстрого люминесцентного отклика на субстраты, что может быть и основой субстрат-индуцированного отклика, и деградации комплексов в растворах фосфатных буферов и в плазме крови. Включение комплексов в наночастицы различной морфологии является инструментом настройки их сенсорных свойств и позволяет минимизировать процессы их химической деградации по механизмам лигандного или ионного обмена. Рассмотрены механизмы генерации субстрат-индуцированного отклика комплексов лантанидов в составе различного типа наночастиц. Показано, что комплексы в составе силикатных наночастиц способны давать сенсорный люминесцентный отклик, достаточно чувствительный для использования в сенсорике, только для протонов и ионов металлов. Хелатирующие субстраты типа антибиотиков фторхинолонового, тетрациклинового и цефалоспоринового рядов, а также некоторые экотоксиканты типа глифосата генерируют отклик комплексов лантанидов при их включении в так называемые полиэлектролитные наночастицы. Продемонстрированы возможности различных типов наночастиц в контрастировании внутриклеточного и межклеточного пространства и сенсорике энзиматических процессов в клетках и тканях. Обсуждается влияние белков плазмы крови - сывороточных альбуминов на примере бычьего сывороточного альбумина на механизмы проникновения комплексов лантанидов и наночастиц на их основе в клетки. Центры связывания ионов металла на поверхности белка рассматриваются как возможность комплексообразования с ионами парамагнитных металлов, что продемонстрирована на примере ионов марганца.

Благодарности: Авторы благодарят РФГ грант № 22-13-00010 за финансовую поддержку.

e-mail: asiyamust@mail.ru

ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ Eu^{2+} В КЛАТРАТАХ И РОДСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

А. В. Шевельков

МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет

Европий выделяется из семейства лантаноидов благодаря своей склонности к образованию соединений в двухвалентном состоянии. Выраженная стабильность Eu^{2+} объясняется электронной конфигурацией $4f^7$ с наполовину заполненной оболочкой и приводит к образованию целого ряда соединений, проявляющих различные важные свойства, включая флуктуацию спина, магнитный порядок и поведение Кондо. Во многих твердотельных соединениях катионы Eu^{2+} могут взаимодействовать через электроны проводимости или взаимодействовать со второй магнитной системой, построенной катионами 3d-металлов, что приводит к неожиданным магнитным свойствам.

В настоящей работе будут рассмотрены структурные и магнитные свойства клатратов и клатратоподобных соединений, в которых катионы Eu^{2+} играют роль гостей, занимающих большие пустоты в ковалентно-связанных каркасах. Будут обсуждены особенности кристаллического и магнитного упорядочения катионов европия, которые способны оказывать влияние на взаимодействие магнитных подсистем Eu^{2+} и 3d-катионов.

Благодарности: Настоящая работа частично поддержана РФФ, грант № 22-13-00006.

e-mail: shev@inorg.chem.msu.ru

Координационные соединения лантаноидов с амидинатными лигандами на основе элементов 14 и 15 групп

С. Н. Конченко

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

В докладе суммированы результаты, полученные в области координационных соединений лантаноидов (Ln) с силан- и фосфандиамидными лигандами (рис. 1), а также их аналогами, содержащими тяжелые элементы 14 и 15 групп Периодической системы [1–11].



Рис. 1. Основные типы обсуждаемых в докладе лигандов.

Основное внимание в сообщении уделяется синтезу и поэтапной функционализации координационных соединений Ln(III) с лигандами, имеющими объемные ароматические заместители R', а также сера-азотные гетероароматические фрагменты. На рисунке 2 приведены некоторые примеры реакций, иллюстрирующих химию комплексов Ln(III) с силандиамидными лигандами, имеющими объемный заместитель.

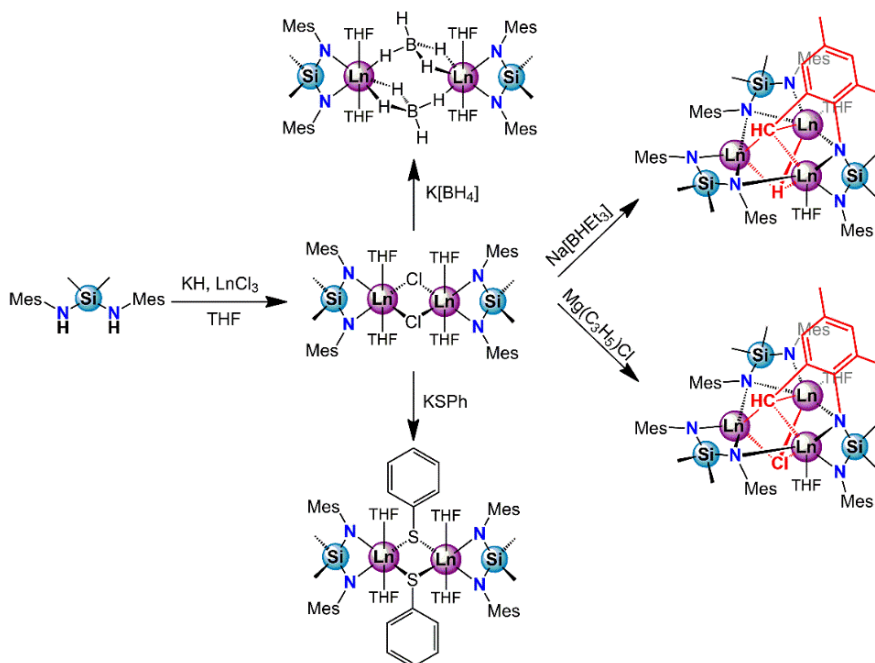


Рис. 2. Синтез комплексов $\{[Me_2Si(NMes)_2]LnCl(THF)_2\}_2$ и их реакции с нуклеофилами/основаниями.

Рисунок 3 иллюстрирует характерные типы соединений, полученных в случае иминофосфонамидинатных лигандов, содержащих люминофорные гетероциклические фрагмент 2-(2-бензотиазолил)-фенил (PBT).

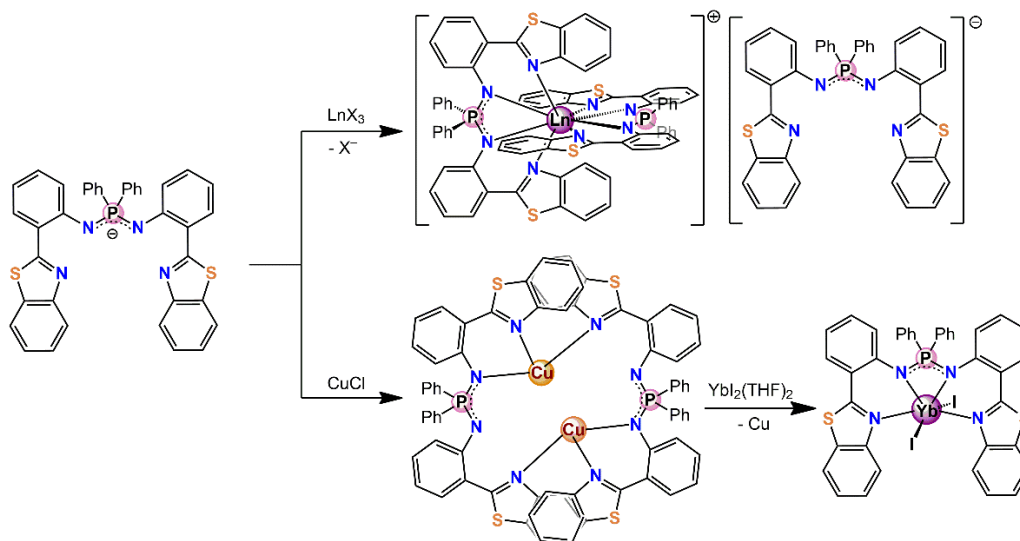


Рис. 3. Разные варианты синтеза и характерные типы соединений с лигандом $(\text{Ph}_2\text{P}(\text{N-PBT})_2)^-$.

Сами лиганды, содержащие с люминофорными гетероциклические группы, их депротонированные формы, а также комплексы Ln(III) проявляют интересные люминесцентные свойства, которым в докладе уделяется отдельное внимание.

- [1] О. А. Mironova, D. I. Lashchenko, A. A. Ryadun, T. S. Sukhikh, D. A. Bashirov, N. A. Pushkarevsky, S. N. Konchenko, *New J. Chem.* **2022**, *46*, 2351.
- [2] R. M. Khisamov, A. A. Ryadun, T.S. Sukhikh, S. N. Konchenko, *Mol. Syst. Des. Eng.*, **2021**, *6*, 1056.
- [3] R. M. Khisamov, T. S. Sukhikh, S. N. Konchenko, N. A. Pushkarevsky, *Inorganics* **2022**, *10*, 263.
- [4] Д. А. Баширов, Д. И. Лащенко, Т. С. Сухих, С. Н. Конченко, *Журн. структ. хим.*, **2022**, *63*, 103654.
- [5] О. А. Mironova, A. A. Ryadun, T. S. Sukhikh, N. A. Pushkarevsky, S. N. Konchenko, *New J. Chem.* **2023**, *47*, 3406.
- [6] Д. А. Баширов, Т. С. Сухих, С. Н. Конченко, *Журн. неорг. хим.*, **2023**, *68*, 1211.
- [7] D. K. Sinitsa, E. K. Pylova, O. A. Mironova, D. A. Bashirov, A. A. Ryadun, T. S. Sukhikh, S. N. Konchenko, *Dalton Trans.*, **2024**, <https://doi.org/10.1039/D3DT03511E>.
- [8] А. Ю. Конохова, М. Ю. Афонин, Т. С. Сухих, С. Н. Конченко, *Коорд. хим.*, **2024**, в печати.
- [9] Д. К. Сеница, Т. С. Сухих, Н. А. Пушкаревский, С. Н. Конченко, *Журн. структ. хим.*, **2024**, *65*, 124619.
- [10] Д. А. Баширов, Д. И. Лащенко, Т. С. Сухих, С. Н. Конченко, *Журн. структ. хим.*, **2024**, *65*, 123953.
- [11] О. А. Миронова, А. А. Рядун, Н. А. Пушкаревский, Т. С. Сухих, С. Н. Конченко, *Журн. структ. хим.*, **2024**, *65*, 123190.

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 21-13-00287).

e-mail: konch@niic.nsc.ru

COORDINATION BEHAVIOUR OF 4f AND 5f METAL IONS TOWARD POLYOXOMETALATES

V.S. Korenev, M.N. Sokolov

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAN, Novosibirsk, RUSSIA.

Polyoxometalates (POMs) represent a unique class of inorganic metal oxo complexes in their high oxidation states (mainly Mo, W, V, Nb and Ta). POMs can be versatile inorganic building blocks for design of functional materials. In particular, they bind oxophilic (Ln) cations, resulting in a family of lanthanide substituted polyoxometalates (LSPs) that exhibit interesting luminescence and magnetic properties. Considerable attention has been focused on exploring the reaction of Ln cations with polyoxoanions exploring the concept of POM as multidentate macrocyclic ligand because (1) Ln³⁺ cations have strong affinity for the basic oxygen atoms at suitable sites in POM [1]; (2) owing to their multiple coordination requirements and stronger oxophilicity, Ln³⁺ cations can link discrete polyoxoanions together, leading to oligomers or larger aggregates with unexpected structures and properties [2]. Moreover, coordination of Gd³⁺ to giant nanosized POM was shown to increase greatly relaxivity of Gd³⁺ ion for magnetic resonance tomography [3-6].

The coordination chemistry of uranium, of all the actinides, is currently the most developed, and is strongly dominated by the very stable uranyl dication (UO₂)²⁺, because of the largely inert nature of its the essentially triple U-O bonds. The uranyl ion has rich structural chemistry and attractive photophysical and electrochemical properties, which can lead to the development of new functional compounds. Uranium oxosalts are of special interest because of their relevance to the radioactive waste management and safe disposal of spent nuclear fuel. However, relatively few cases of uranyl coordination to POM have been reported so far [7].

This report is intended to review the current state-of-the-art in the field of POM/Ln and POM/An hybrid complexes, including authors' results.

- [1] V.S. Korenev, T.S. Sukhikh, M.N. Sokolov, *Inorganics*. **2023**, *11*, 327:1-10.
- [2] N.V. Izarova, M.N. Sokolov, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *24*, 4985 – 4996.
- [3] J. Elistratova, B. Akhmadeev, A. Gubaidullin, V. Korenev, M. Sokolov, I. Nizameev, A. Stepanov, I. Ismaev, M. Kadirov, A. Voloshina, A. Mustafina, *New J. Chem.* **2017**, *41*, 5271–5275.
- [4] J. Elistratova, B. Akhmadeev, V. Korenev, M. Sokolov, I. Nizameev, A. Gubaidullin, A. Voloshina, A. Mustafina, *Soft Matter* **2018**, *14*, 7916–7925.
- [5] S. Pizzanelli, R. Zairov, M. Sokolov, M. C. Mascherpa, B. Akhmadeev, A. Mustafina, L. Calucci, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 18095–18102.
- [6] J. Elistratova, B. Akhmadeev, V. Korenev, M. Sokolov, I. Nizameev, I. Ismaev, M. Kadirov, A. Sapunova, A. Voloshina, R. Amirov, A. Mustafina, *J. Mol. Liq.* **2019**, *296*, 111821.
- [7] В.С. Корнев, П.А. Абрамов и др. *Ж. неорган. химии*, **2019**, *64*, 923–932.

e-mail: caesar@niic.nsc.ru

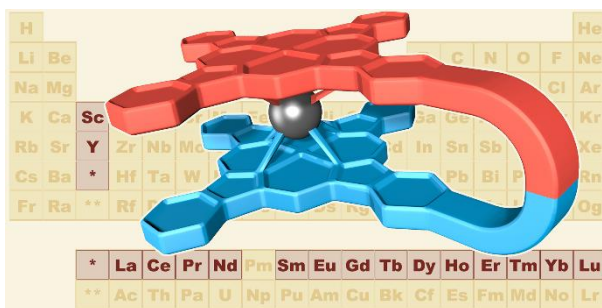
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ФТАЛОЦИАНИНЫ: СОЗДАНЫ ДРУГ ДЛЯ ДРУГА!

Ю.Г. Горбунова,^{а,б}

а) *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН*

б) *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН*

В следующем году исполняется 60 лет с первой публикации советских ученых И.С. Кирина, П.Н. Москалева и Ю.Н. Макашева «Образование необычных фталоцианинов редкоземельных элементов» (*Журнал неорганической химии*, 1965, **10**(8), 1951-1953), в которой впервые было описано получение двухпалубных комплексов, образованных лантанидами с фталоцианиновыми лигандами. Данный доклад посвящен обзору того неопределимого вклада, который исследования сэндвичевых комплексов РЗЭ внесли в химию и науки о материалах за последующие 60 лет [1].



Так, изучение электрохимического поведения этих комплексов привело к разработке электрохромных материалов и редокс-активных сенсоров, а бисфталоцианинат лютеция, $\text{Lu}(\text{Pc})_2$ был первым примером органических полупроводников [2]. Открытие молекулярного магнетизма у бисфталоцианината тербия, $\text{Tb}(\text{Pc})_2$ [3] позволило создать активно развивающееся направление исследования SMM-поведения f-элементов. Достижения современной органической и координационной химии позволили расширить круг сэндвичевых комплексов от их родоначальников – симметричных бис- и трисфталоцианинатов до гетеролигандных и гетероядерных сэндвичей, а также многопалубных и супрамолекулярных комплексов, расширяющих возможности создания молекулярных переключателей и умных материалов.

[1] A. G. Martynov, Y. Horii, K. Katoh, Y. Bian, J. Jiang, M. Yamashita and Y. G. Gorbunova, *Chem. Soc. Rev.*, 2022, **51**, 9262–9339.

[2] P. Turek, P. Petit, J. J. Andre, J. Simon, R. Even, B. Boudjema, G. Guillaud and M. Maitrot, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 5119–5122.

[3] N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S.-Y. Koshihara and Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 8694–8695.

e-mail: yulia@igic.ras.ru

ТЕЗИСЫ УСТНЫХ ДОКЛАДОВ

Химическое конструирование гетерометаллических комплексов с фрагментом $\{M^{Fe,Cu}-Ln\}$

И. А. Луценко,^a К. А. Кошенкова,^a М. А. Кискин,^a В. К. Имшенник,^b С. В. Новичихин,^b

И.Л. Еременко^a

a) Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

b) Институт физической химии им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва

Гетерометаллические комбинации *3d-4f* металлов являются важным источником различной функциональности комплексов – оптика, катализ, молекулярный магнетизм. В последнее время актуальным становится направление биовизуализация – использование оптических, магнитных характеристик РЗЭ для детектирования различных биологических/патогенных процессов внутри живой клетки (в качестве контрастных веществ в магнитно-резонансной томографии хорошо зарекомендовали себя хелатные комплексы Gd (омнискан, проханс), а комплексы самария (лексидронам, оксабиформ) используются в остеологии). В этом плане дополнительное сочетание, например, лантаноидов с эссенциальными (жизненно необходимыми, Cu, Zn, Fe, Co) металлами значительно расширяет количество мишеней и биохимических процессов, позволяющие не только детализировать очаги воспаления, но и оказывать противовоспалительное действие.

Ключевым вопросом создания гетероядерных молекул является разработка оптимальных методов синтеза, позволяющие получать и эффективно масштабировать функционально значимые соединения. Одним из нетривиальных подходов для получения гетерометаллических соединений является «блочный» синтез – введение готовых фрагментов в процесс комплексообразования. Так, при взаимодействии $[Fe_3O(Piv)_6]^+$ с $[Eu(Piv)_3]$ в ацетонитриле формируется пентаядерный комплекс $[Fe_3Eu_2(O)(OH)_2(Piv)_{11}(HPiv)(phen)] \cdot (1)$, рис. 1а), металлоостов которого включает три катиона Fe^{3+} и два Eu^{2+} . Данные спектроскопии Мессбауэра показывают, что в состав комплекса входят исключительно ионы Fe(III) в октаэдрическом окружении атомов кислорода и азота (рис. 1б). Наличие двух типов сигналов свидетельствует о неэквивалентности парамагнитных ионов Fe^{3+} , поскольку у одного из катионов железа(III) хелатно координирована молекула основания, нарушающая электронную симметричность локального окружения комплексообразователя.

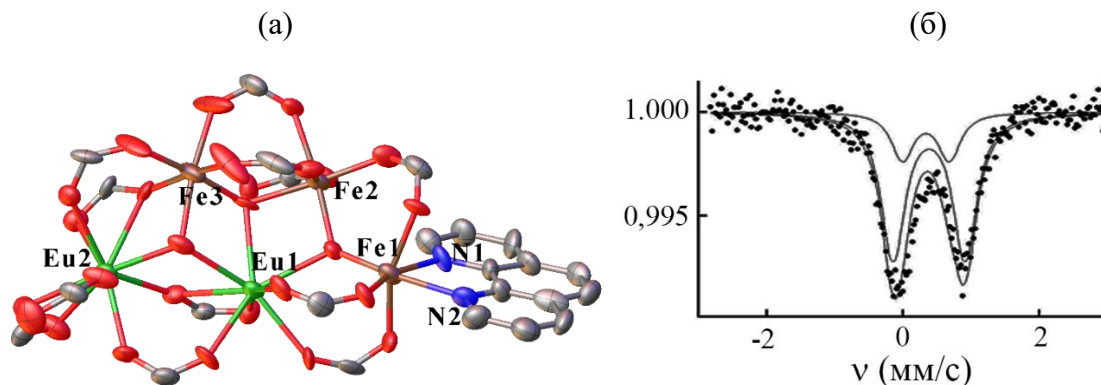


Рис. 1. (а) Молекула комплекса **1** (t Bu-фрагменты пивалиновой кислоты $HPiv$ опущены для ясности); (б) спектр Мессбауэра ($T = 300$ K)

Использование цитратного аддукта меди(II) $[\text{Cu}_2(\text{Hcitr})_2(\text{phen})_2]$ (**2**) в реакционной смеси ($\text{CH}_3\text{OH}:\text{MeCN}:\text{H}_2\text{O}$) с $\text{Ln}(\text{OAc})_3$ сопровождается формированием гептаядерных гетерометаллических комплексов состава $[\text{Cu}_4\text{Ln}_3(\text{citr})_4(\text{phen})_8]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$ (**3**; рис. 2), Gd (**4**), Tb (**5**)).

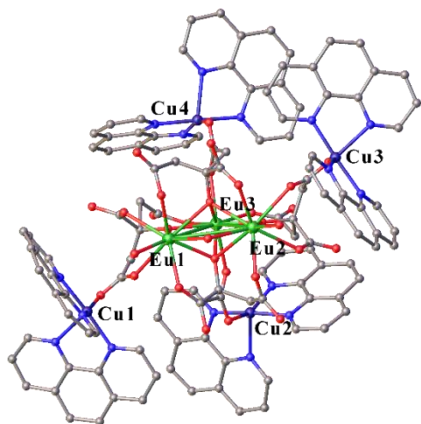


Таблица 1. Результаты антимикобактериальной активности *in vitro* против *Micolicibacterium smegmatis*

Соединение	МИК, нмоль/диск	Зона ингибирования роста, мм	
		24 ч	120 ч
$[\text{Cu}_2(\text{Hcitr})_2(\text{phen})_2]$ (2)	0.5	6.5±0	6.4±0.1*
$[\text{Cu}_4\text{Eu}_3(\text{citr})_4(\text{phen})_8]$ (3)	1.25	6.44±0.06	6.4±0.1*
$[\text{Cu}_4\text{Gd}_3(\text{citr})_4(\text{phen})_8]$ (4)	3	6.8±0.3	6.73±0.2*
$[\text{Cu}_4\text{Tb}_3(\text{citr})_4(\text{phen})_8]$ (5)	3	6.45±0.1	6.4±0.1*
phen	45	7.5±0	0
H_3citr	>2000	6.35±0.15	6.1±0.1
Rifampicinum	5	6.9±0.46	6.7±0.25*

*зона ингибирования роста *M. smegmatis* не зарастает

Рис. 2. Молекула комплекса **3**

Анализ биологической активности *in vitro* комплексов **2** - **5** показывает высокую антипролиферативную и бактерицидную эффективность подавления жизнедеятельности штамма микобактерий *Micolicibacterium smegmatis*, являющийся модельным для патогенного *M. tuberculosis* (палочка Коха) (табл. 1).

Таким образом, выбранные комбинации металл-лиганд показывают перспективные значения биологической активности и о возможности расширения физико-химических исследований (например, оптических, магнитных свойств).

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00175). Особая благодарность к.б.н. Беккер О.Б. (ИОГен РАН) за проведенные биологические испытания.

e-mail: irinalu05@rambler.ru

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ «ЛЕГКИХ» РЗЭ(III) И ХРОМА(III)

Е.В.Черкасова, Т.Г. Черкасова

*ФГБОУ ВО Кузбасский государственный технический университет
им. Т. Ф. Горбачева*

Гетерометаллические комплексы 4f-3d металлов представляют интерес как молекулярные магнетики, термочувствительные вещества и прекурсоры для создания 4f-3d смешанных оксидов. В настоящей работе получены из водных растворов и изучены некоторые физико-химические характеристики гекса(тиоцианато-N)хроматных комплексов лантаноидов цериевой группы с 3 – пиридин-3-карбоновой (никотиновой, $C_6H_5NO_2$) кислотой. ИК-спектроскопически показано, что соединения являются N-тиоцианатными, органический лиганд бидентатен вследствие переноса протона карбоксильной группы к атому азота с образованием сопряженной системы: имино-аминная таутомерия органического лиганда приводит к возникновению пиридиний-3-карбоксилат-иона. Методом РСА монокристаллов установлено, что вещества имеют ионное островное строение, состоят из комплексного катиона РЗЭ(III) и комплексного аниона хрома(III) кристаллизуются в одном структурном типе $R2_1/n$, их кристаллографические параметры закономерно изменяются в соответствии с изменением радиусов ионов Ln^{3+} . Обнаружены межмолекулярные водородные связи между кристаллизационными молекулами воды и N–H группами координированных молекул органических лигандов. По составу вещества отличаются только содержанием кристаллизационной воды в кристаллогидратах от 1 до 2. Изучение термического поведения комплексов показывает их невысокую термическую устойчивость (до 395К на воздухе, до 403К в аргоне). В интервале температур 383-393К обнаружено обратимое изменение окраски образцов из розовой в зеленую. При многократном повторении процессов (до 100 циклов) нагревания-охлаждения свойства исходных образцов сохраняются. При 1173К на воздухе методом РФА фиксируется образование преимущественно $LnCrO_3$ в смеси с небольшими количествами Ln_2O_3 и Cr_2O_3 . Исследования магнитных свойств комплексов выполнены с учетом их стабильности в диапазоне 80-360К. Вычислены эффективные магнитные моменты, значения которых характеризуют антиферромагнитный характер взаимодействия между парамагнитными центрами. Полученные характеристики показывают перспективность дальнейшего исследования свойств соединений для создания обратимых термохромных материалов для визуального контроля температур и температурных полей, молекулярных магнетиков с интересными магнитными свойствами и предшественников для низкотемпературного получения смешанной тонкодисперсной оксидной функциональной керамики.

Благодарности: Авторы выражают благодарность за интерес, проявленный к работе, совместное проведение некоторых экспериментов и обсуждение результатов сотрудникам ИИХ СО РАН Е.В.Коротаеву, А.В. Первухиной и Н.В. Куратьевой
e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

ТРИДЕНТАТНЫЕ N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ЛИГАНДЫ КАК ИНСТРУМЕНТ В ДИЗАЙНЕ СОЕДИНЕНИЙ РЗЭ

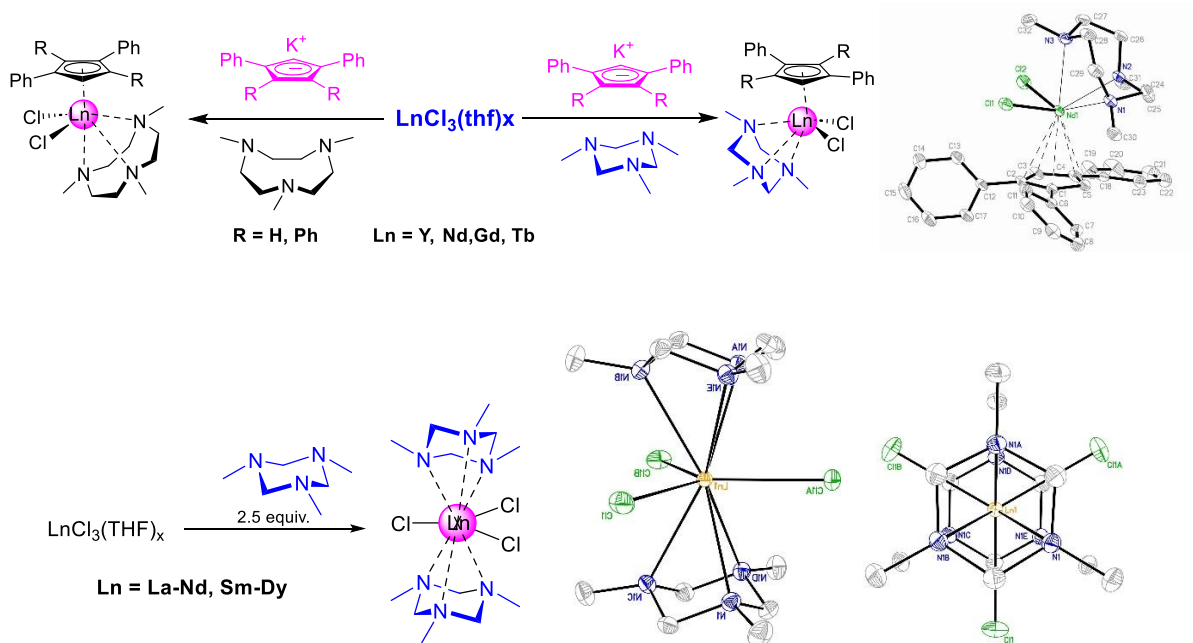
Д. М. Ройтерштейн,^{а,б,в} Д.А.Бардонов,^{а,в} С.С.Дегтярева^{а,в}

а) Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

б) Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН

в) Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»

Проведено систематическое изучение комплексов трихлоридов и цикlopентадиенилдиxлоридов РЗЭ с 1,3,5-триметилтриазациклогексановым (Me₃tach) и 1,4,7-триметилтриазациклононановым лигандом (Me₃TACN). Триденатные N-гетероциклические лиганды могут быть использованы как вспомогательные в синтезе широкого ряда металлоорганических ([Cr'LnCl₂L] (Cr' = Ph₂C₅H₃, Ph₃C₅H₂, Ph₄C₅H; L = Me₃tach, Me₃TACN) [1] и координационных ([LnCl₃L₂], [LnCl₂L(thf)(μ-Cl)]₂, [LnCl₂L₂]⁺[LnCl₄L]⁻, L = Me₃tach; [LnCl₃L(thf)], L = Me₃TACN) [2] соединений РЗЭ.



Введение в координационную сферу иона РЗЭ Me₃tach и Me₃TACN стабилизирует разнообразные структурные типы комплексов с различным ионным радиусом металла -комплексообразователя и разным соотношением металл - лиганд, а также позволяет целенаправленно получать моноядерные комплексы лантанидов.

Лантаниды начала - середины 4-f ряда образуют комплексы ([LnCl₃L₂], либо [LnCl₂L(thf)(μ-Cl)]₂, в зависимости от стехиометрии реакций, лантаниды конца ряда образуют соединения типа [LnCl₂L₂]⁺[LnCl₄L]⁻.

Соединения псевдосэндвичевого типа [LnCl₃L₂], отличает аномально высокая растворимость в большинстве органических растворителей, включая ароматические углеводороды, их молекулярное строение характеризуется необычной планарно-

тригональной структурой фрагмента $\{\text{LnCl}_3\}$. Комплексы $[\text{LnCl}_3\text{L}_2]$, Ln = Pr, Sm, Eu, Tb, Dy демонстрируют люминесценцию в видимой области.

Применение тридентатных N-гетероциклических лигандов открывает широкие возможности в дизайне лантанидорганических соединений, позволяя реализовать различную структурную организацию комплексов.

В докладе будут обсуждены синтез, особенности строения и фотофизические свойства различных типов металлоорганических и координационных соединений лантанидов и иттрия с тридентатными N-гетероциклическими лигандами.

1. D.A. Bardonov, P.D. Komarov, V.I. Ovchinnikova, L.N. Puntus, M.E. Minyaev, I.E. Nifant'ev, K.A. Lyssenko, V.M. Korshunov, I.V. Taidakov, D.M. Roitershtein, *Organometallics* **2021**, *40* (9), 1235–1243.

2. S.S. Degtyareva, D.A. Bardonov, A.V. Afanaseva, L.N. Puntus, K.A. Lyssenko, K.P. Birin, M.E. Minyaev, J.V. Burykina, I.V. Taydakov, E.A. Varaksina, I.E. Nifant'ev, D.M. Roitershtein *Inorg. Chem.* **2024**, doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c03492

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00312)

e-mail: roiter@yandex.ru

Дизайн функциональных 0D-3D комплексов лантанидов на основе производных (тиа)каликс[4]аренов и салициловых кислот

Овсянников А.С.,^а Стрельникова Ю.В.,^{а,б} Исламов Д.Р.,^в Самигуллина А.И.,^г
Дороватовский П.В.,^д Губайдуллин А.Т.,^а Литвинов И.А.,^а Батулин Р.Г.,^б
Соловьева С.Е.,^{а,б} Антипин И.С.^б

а) *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ КазНЦ РАН, г. Казань, Россия*

б) *Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия*

в) *Лаборатория структурного анализа биомакромолекул, ФИЦ КазНЦ РАН, г. Казань, Россия*

г) *Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва, Россия*

д) *Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», г. Москва, Россия*

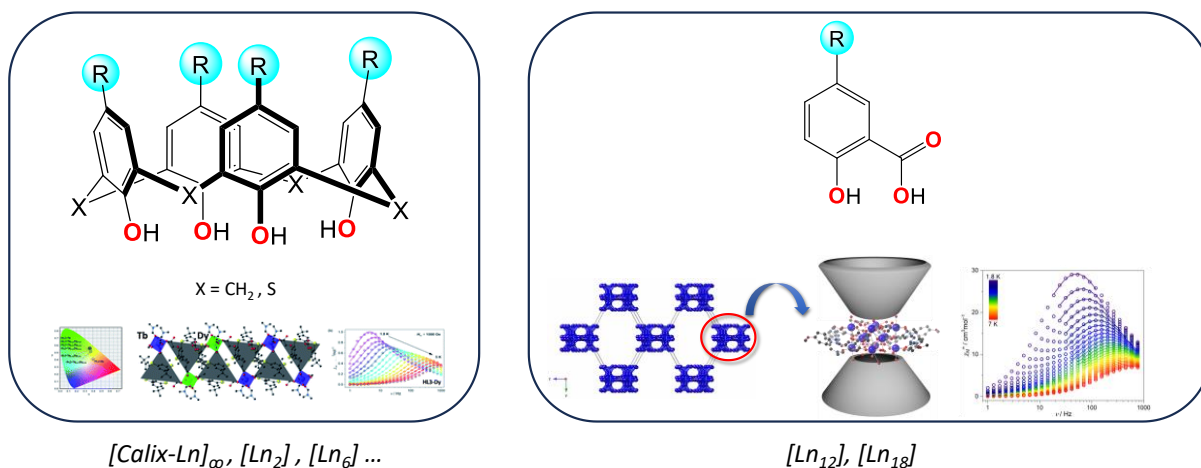
0D-3D Металл-органические соединения на основе ионов лантанидов (III) в последнее время привлекают большой интерес в качестве полифункциональных материалов, благодаря уникальной способности *4f*-катионов одновременно проявлять как люминесцентные, так и магнитные свойства, в частности, выступать в роли молекулярных магнетиков [1, 2]. В связи с этим актуальной задачей является поиск новых полидентатных лигандов, способных создавать необходимое координационное окружение для достижения контроля над свойствами ионов металла.

Производные каликс[4]арена, также как и его серосодержащего аналога - тиакаликс[4]арена, являются широко используемыми лигандами, применяемыми в координационной химии для получения как дискретных комплексов, так и координационных полимеров на основе катионов *3d*, а также *4f*-элементов [3]. Благодаря неограниченной возможности функционализации верхнего и нижнего обода макроцикла, а также фиксации макроциклической платформы в пространственной конфигурации конус или *1,3-альтернат*, (тиа)каликс[4]арены представляют собой привлекательные лиганды для получения 0D-3D комплексов, обладающих настраиваемыми функциональными свойствами (адсорбция, люминесценция, магнетизм и т.д.), на основе ионов лантанидов.

Производные салициловой кислоты за счёт близкорасположенных координирующих центров (ОН и СООН групп) также способны выступать в роли лигандов для связывания катионов лантанидов, что способно приводить к образованию высокоядерных металл-органических кластеров (до 18 атомов металла в кластерном ядре).

В данной работе представлен рациональный подход в дизайне лигандов на основе (тиа)каликс[4]аренов, а также салициловой кислоты с целью получения дискретных полиядерных металл-органических кластеров, а также протяжённых координационных полимеров в кристаллической фазе на основе ионов лантанидов Ln (III) (Ln=Dy, Tb, Er, Gd, Yb, Lu). Будет проведён анализ влияния различных факторов таких как размер и электронный эффект заместителей верхнего обода,

конформационной гибкости заместителей нижнего обода (тия)каликс[4]аренов, а также заместителей в структуре салициловой кислоты на магнитные и люминесцентные свойства полученных нами за последние годы координационных соединений [4-6].



Литература

- [1]. J.-H. Jia, Q.-W. Li, Y.-C. Chen, J.-L. Liu, M.-L. Tong, *Coord. Chem. Rev.*, **2019**, 378, 365–381
- [2]. J.-L. Liu, Y.-C. Chen, M.-L. Tong, *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, 47, 2431-2453
- [3]. A. S. Ovsyannikov, S. Solovieva, I. Antipin, S. Ferlay, *Coord. Chem. Rev.*, **2017**, 352, 151–186.
- [4]. A. S. Ovsyannikov, I. V. Khariushin, S. E. Solovieva, I. S. Antipin et al., *RSC Adv.*, **2020**, 10, 11755
- [5]. S. M. Aldoshin, I. S. Antipin, M. V. Kniazeva, D. V. Korchagin, R. B. Morgunov, A. S. Ovsyannikov, A. V. Palii, N. A. Sanina, G. V. Shilov, S. E. Solovieva, *Isr. J. Chem.*, **2020**, 60, 600–606.
- [6]. I. V. Khariushin, A. S. Ovsyannikov, D. R. Islamov, A. I. Samigullina, S.E. Solovieva et al., *Inorg.Chem.*, **2023**, 62, 27, 10548-10558.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-73-10139).

e-mail: osaalex2007@rambler.ru

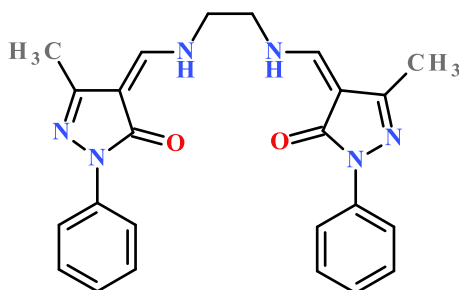
СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНИДОВ С ОСНОВАНИЕМ ШИФФА, ФОРМИРУЮЩИМ КАТИОННЫЕ И АНИОННЫЕ ФРАГМЕНТЫ СО СВОЙСТВАМИ МОНОИОННОГО МАГНИТА

М. А. Кискин

Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН

Комплексы 4f-металлов могут представлять интерес в качестве уникальных магнитоактивных молекул с перспективой постройки новых типов функциональных устройств для передачи, обработки и хранения информации, поскольку для них могут реализовываться медленная магнитная релаксация и гистерезис намагниченности. Источником магнитной релаксации являются магнитный момент и спин-орбитальные взаимодействия иона металла, управляемые кристаллическим полем лигандов. Аксиальная магнитная анизотропия парамагнитного центра является ключевым фактором для реализации высокого энергетического барьера перемагничивания и высокой температуры блокировки.

В данной работе исследованы возможности хелатирующего основания Шиффа N,N'-этиламин-бис[1-фенил-3-метил-4-формилимино-2-пиразолин-5-она] (H_2L) в качестве лиганда для управления магнитными свойствами ионов лантанидов. В рамках исследования получен ряд координационных соединений общей формулы $[LnL(H_2O)_2(DMF)_2][LnL_2]$ ($Ln = Gd^{III}, Tb^{III}, Dy^{III}$), для которых определены состав, структура, статические и динамические магнитные свойства.



H_2L

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

e-mail: mkiskin@igic.ras.ru

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЦИКЛОПРОПАН-1,1-ДИКАРБОКСИЛАТОВ Ln(III)-Cr(III)

Е.С. Бажина,^a М.А. Шмелев,^a Ю.К. Воронина,^a К.А. Бабешкин,^a Н.Н. Ефимов,^a А.К. Матюхина,^a Е.В. Белова^b, Н.В. Гоголева,^a С.Ю. Котцов,^a М.А. Кискин,^a И.Л. Еременко^a

a) Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

б) Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, г. Москва

Интенсивные исследования в области гетерометаллических $3d-4f$ координационных соединений обусловлены многообразием их свойств, включающих люминесценцию, молекулярный магнетизм, каталитическую активность [1-3], а также возможностью их использования в качестве предшественников сложных оксидов [4]. В данной работе найдены условия получения гетерометаллических Ln^{III}-Cr^{III} координационных полимеров на основе дианионов циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты (H₂cpdc), исследованы особенности их строения, магнитные свойства и термическое разложение.

Найдено, что добавление нитратов редкоземельных элементов в реакции синтеза описанных ранее 3D-полимерных соединений [KCr(cpdc)₂(H₂O)₂]_n и [Na₄Cr(cpdc)₃(H₂O)₆(NO₃)_n] [5] (Cr : cpdc : Ln = 1 : 3 : 1), приводит к образованию кристаллов гетерометаллических координационных полимеров {[Ln₂Cr₂(cpdc)₆(H₂O)₉]·8.5H₂O}_n (Ln = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Er, Yb), которые имеют схожий состав и строение полимерных слоев, но отличаются упаковкой и параметрами кристаллической ячейки в зависимости от радиуса иона Ln³⁺ [6].

Каркасные полимеры с Ln = Eu, Gd, Tb кристаллизуются в тетрагональной пространственной группе P₄32₁2 (P₄12₁2) (рис. 1а). При переходе к Ln = Dy, Ho, Y, Er, Yb наблюдается уменьшение размера кристаллической ячейки и изменение пространственной группы на I4, что сопровождается появлением разупорядоченности межслоевых атомов Ln и тенденции к переходу каркасной структуры в слоистую (рис. 1б).

Исследования динамической магнитной восприимчивости полученных соединений, содержащих парамагнитные ионы Tb³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺ и Yb³⁺, выявили отсутствие у них свойств мономолекулярных магнитов, в то время как соединения с ионами Eu³⁺ и Y³⁺ продемонстрировали медленную релаксацию намагниченности в приложенном поле, обусловленную наличием магнитной анизотропии ионов Cr³⁺.

По данным ТГА полученные соединения характеризуются относительно низкой термической стабильностью в температурном интервале 30-500 °С вследствие отщепления молекул воды и деструкции карбоксилат-анионов. В результате твердофазного термолитического разложения комплекса Dy^{III}-Cr^{III} на воздухе при 1000 °С показана возможность получения хромита диспрозия DyCrO₃ в форме частиц размером 300-400 нм.

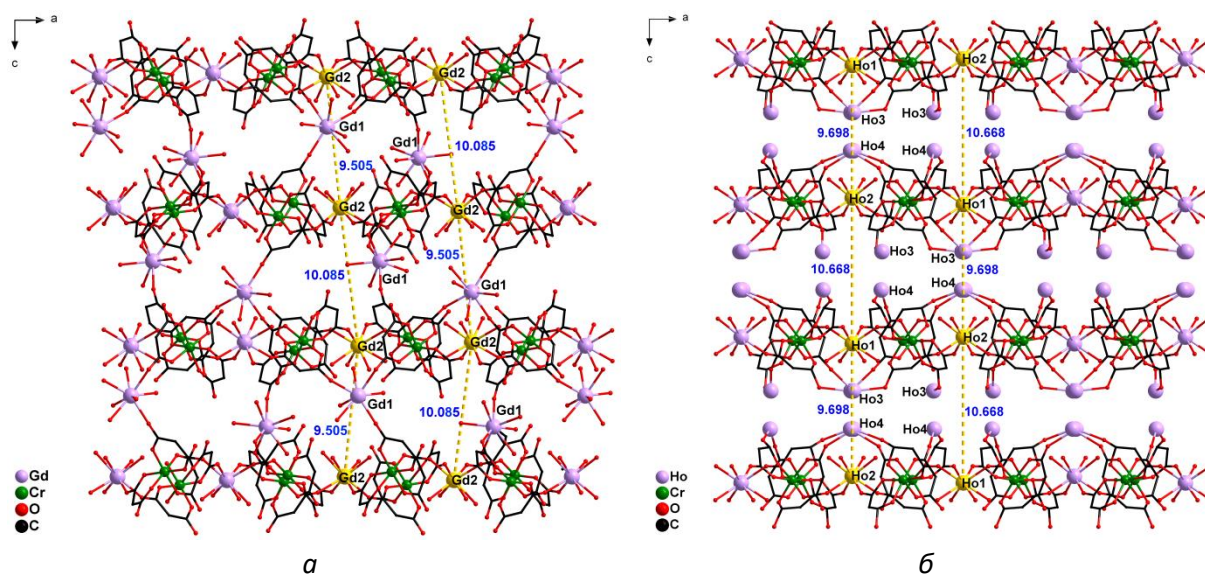


Рис. 1. Фрагменты кристаллических упаковок соединений $Gd^{III}-Cr^{III}$ (а) и $Ho^{III}-Cr^{III}$ (б) (вид вдоль оси b). Межслоевые атомы Ho3 и Ho4 имеют заселенность 0.25; молекулы воды, координированные к этим атомам не показаны (б). Сольватные молекулы воды, циклопропановые фрагменты лиганда и атомы H опущены для ясности. Желтые пунктирные линии показывают расстояния между внутрислоевыми атомами Ln (а, б).

- [1] W. Gao, H. Wei, C.-L. Wang, J.-P. Liu, X.-M. Zhan, *Dalton Trans.*, 2021, **50**, 11619-11630.
 [2] P. Shukla, S. Das, P. Bag, A. Dey, *Inorg. Chem. Front.*, 2023, **10**, 4322-4357.
 [3] H. Yang, G. Gao, W. Chen, L. Wang, W. Liu, *Dalton Trans.*, 2020, **49**, 10270-10277.
 [4] A.V. Gavrikov, A.B. Ilyukhin, E.V. Belova, A.D. Yaprntsev, Zh.V. Dobrokhotova, A.V. Khrushcheva, N.N. Efimov, *Ceram. Int.*, 2020, **46**, 13014-13024.
 [5] Е.С. Бажина, М.А. Шмелев, М.А. Кискин, И.Л. Еременко. *Коорд. хим.*, 2021, **47**, 159-168.
 [6] E.S. Bazhina, M.A. Shmelev, J.K. Voronina, N.A. Korotkova, K.A. Babeshkin, A.K. Matiukhina, E.V. Belova, N.V. Gogoleva, S.Yu. Kottsov, N.N. Efimov, M.A. Kiskin, I.L. Eremenko, *New J. Chem.*, 2023, **47**, 19251.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 19-73-10181-П)

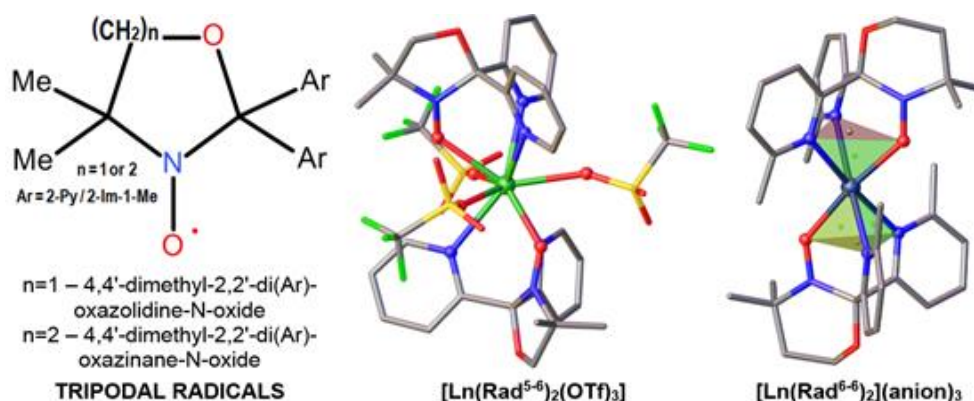
e-mail: evgenia-vo@mail.ru

Дизайн комплексов *4f*-металлов и нитроксильных радикалов с сильным магнитным обменным взаимодействием

К.Э. Вострикова

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Нитроксильные радикалы, функционализированные арильными гетероциклами (Rad^{5-6}) (см. рис.), перспективны для создания молекулярных магнитов благодаря предсказуемому способу присоединения к центральному атому и наличию прямой координации нитроксильной (N—O) радикальной группы к иону Ln^{3+} . Первое важно для получения магнито-анизотропных комплексов с заданными геометрией и расщеплением электронных уровней в поле лигандов, второе — для подавления туннелирования намагниченности в мономолекулярных магнитах (SMMы). Недавно полученные комплексы $[\text{Ln}(\text{Rad}^{5-6})(\text{NO}_3)_3]$ (**1**) обладают сильной магнитной обменной связью во фрагменте $\{\text{Ln} \leftarrow \text{O} \text{—} \text{N}\}$, что также способствует подавлению эффекта туннелирования. Причем туннелирование тем сильнее, чем ниже симметрия координационного полиэдра, для координационно-емких *4f*-элементов симметрия лигандного окружения в комплексах обычно невысока. Поэтому рациональный дизайн парамагнитных лигандов для комплексов с геометрией, подходящей для разного типа электронных облаков Ln^{3+} -ионов: вытянутого (prolate) или сплюснутого (oblate), является нетривиальной задачей.



В сэндвичевых комплексах $[\text{Ln}(\text{Rad}^{5-6})_2(\text{OTf})_3]$ (**2**) экваториальные анионы подходят для продолговатых Ln^{3+} -ионов, а их отсутствие - для сплюснутых. Магнитное поведение **2** может быть изменено: трипод должен быть более стерически затрудненным и симметричным. Это возможно путем изменения организации трипода: сочетание пятичленного цикла оксазолидин-N-оксида с 2-имидазолин-1-метилом в качестве Ar заместителя (сочетание 5-5) или шестичленного цикла оксазинан-N-оксида с 2-пиридилом (сочетание 6-6). Наличие метила рядом с донорным атомом N в арильном фрагменте должно приводить к образованию шестикоординационных комплексов.

Финансовая поддержка: Российский научный фонд, грант № 23-23-00437

Автор благодарит Министерство науки и высшего образования РФ за использование ЦКП ИНХ СО РАН

e-mail: yosk@niic.nsc.ru

Синтез и исследование «октаэдрических» 3d-4f комплексов с аминокислотами

Д.Д. Семешкина^а, А.Р. Саварец^б, Ю.В. Логвиненко^а, А.В. Феоктистова^а,
В.Е. Гончаренко^{б,г}, В.Д. Долженко^{а,б}

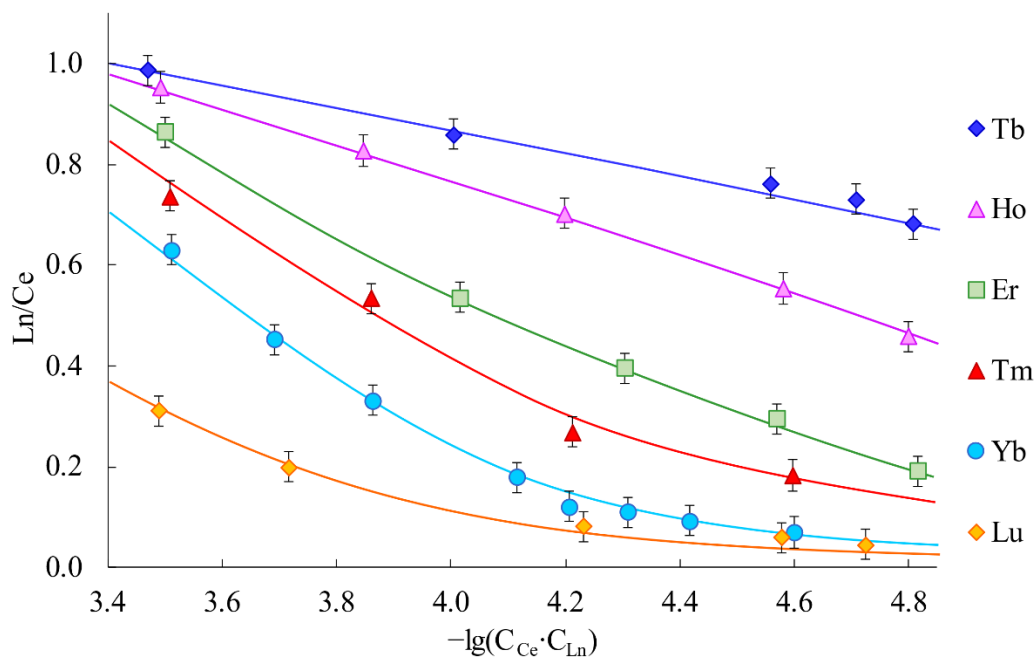
а) Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет

б) Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва

в) Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», г. Москва

г) Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, г.Москва

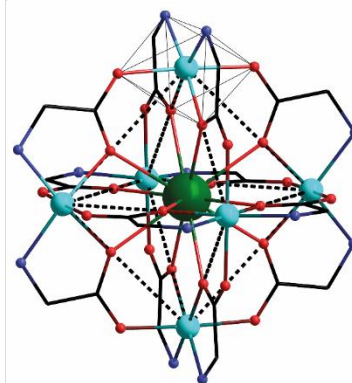
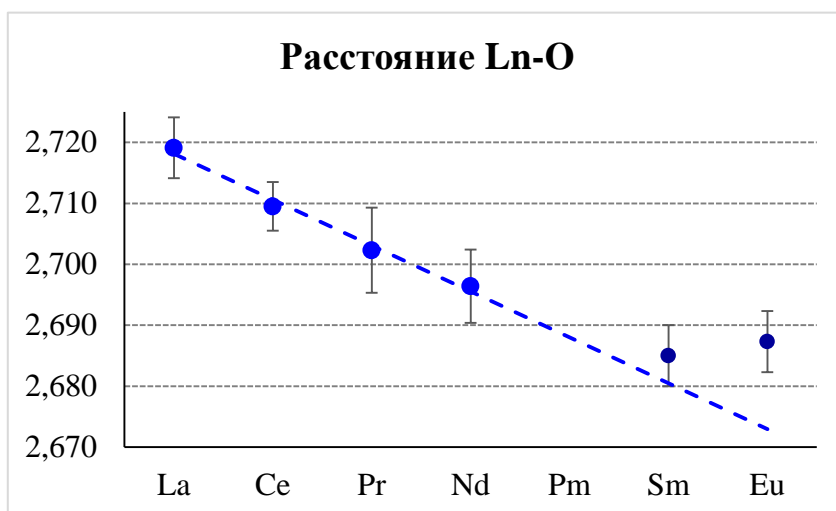
Полиядерные гетерометаллические 3d-4f комплексы представляют интерес как потенциальные ионные сенсоры, прекурсоры для создания 3d – 4f смешанных оксидов и молекулярные магнетики. Благодаря наличию жёсткого каркаса полиядерные гетерометаллические 3d-4f комплексы с аминокислотами состава $[\text{LnM}_6(\text{AA})_{12}]^{3+}$ могут быть использованы для селективного извлечения РЗЭ начала ряда. В настоящей работе исследованы комплексы с различными природными L-аминокислотами (AA = Gly, Ala, Val, Leu, Ile, Pro, Phe, Ser, Thr, Asn), и 3d-металлами (M = Ni, Co). С использованием электронной спектроскопии поглощения для ряда аминокислот удалось оценить изменение констант устойчивости комплексов в ряду РЗЭ и кинетические параметры образования комплексов. Для соединений $[\text{LnNi}_6(\text{Ala})_{12}][\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}'(\text{NO}_3)_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ установлено влияние условий осаждения на состав осадков.



Обнаружено, что катионы, содержащие аминокислоты с объемными заместителями, могут быть закристаллизованы из раствора с небольшими анионами (Cl^- , I^- , I_3^- , NO_3^- , ClO_4^- , BF_4^- , ClO_4^-), что открывает возможности использования таких

комплексов для разделения РЗЭ. Для ряда аминокислот (Asn, Val, Ile, Ser) проведена оценка коэффициентов распределения ионов РЗЭ начала и середины ряда между твердой фазой и раствором. Показано обогащение раствора элементами конца ряда, а осадка элементами начала ряда.

Для серий соединений $[\text{LnNi}_6(\text{Ile})_{12}](\text{ClO}_4)_3$ и $[\text{LnNi}_6(\text{Val})_{12}](\text{ClO}_4)_3$, где $\text{Ln} = \text{La} - \text{Eu}$ получены монокристаллы, что позволило проследить изменение геометрических параметров, влияющих на устойчивость комплексов.



e-mail: (Doljenko_VD@mail.ru)

КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНИДОВ(III) С АЗОМЕТИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ 4-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛА: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МАГНЕТИЗМ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

А.А. Бовкунова,^a Е.С. Бажина,^a М.А. Шмелев,^a Е.А. Вараксина,^b К.А. Бабешкин,^a М.Т. Метлин,^b И.В. Тайдаков,^b Н.Н. Ефимов,^a М.А. Кискин,^a И.Л. Ерёмченко^a

а) Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

б) ФГБУН Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН, г. Москва

Изучение комплексов лантанидов(III) является одним из активно развивающихся направлений современной химической науки благодаря фотофизическим и магнитным свойствам этих соединений, перспективным для их дальнейшего применения в разработке фотонных и электронных устройств. Азометиновые лиганды в структуре комплексов могут играть роль «антенн», повышая эффективность передачи энергии иону лантанида и усиливая люминесценцию, а также способны оказывать влияние на магнитную анизотропию иона металла, улучшая релаксационные характеристики мономолекулярных магнитов на их основе. Данная работа посвящена синтезу комплексов 4f-металлов с азометиновыми производными 4-амино-1,2,4-триазола (схема 1) и изучению их магнитных и фотолюминесцентных свойств.

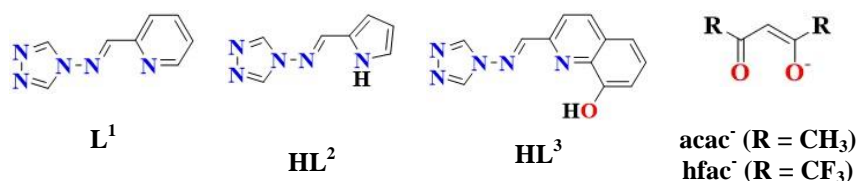


Схема 1

Найдено, что реакции нитратов Ln^{III} с L¹ приводят к образованию соединений [Ln(NO₃)₃(H₂O)₃]·2L¹ [1] (**1**_{Ln}, Ln = Eu, Gd, Tb, Dy), где молекулы L¹ связаны с Ln^{III}-содержащими моноядерными фрагментами только за счет водородных связей (рис. 1а). Комплексы **1**_{Eu}, **1**_{Tb}, **1**_{Dy} продемонстрировали неэффективную металл-центрированную люминесценцию (рис. 1б).

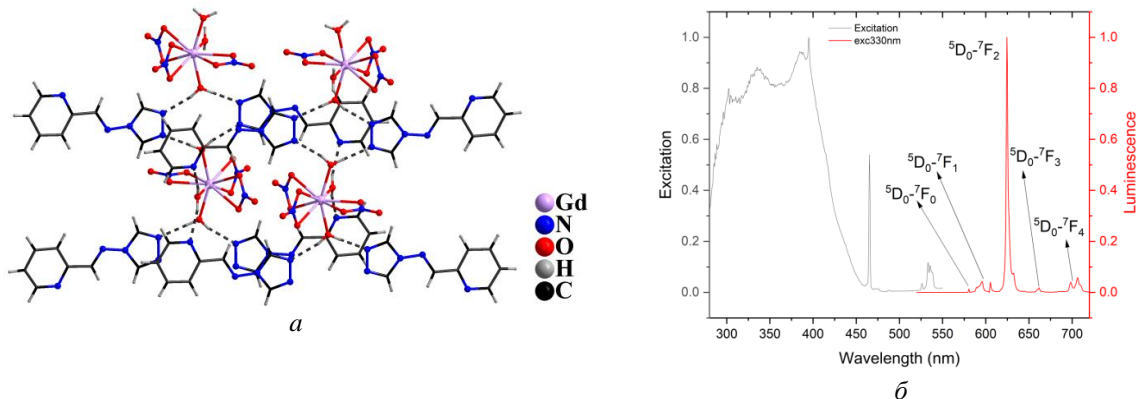


Рис. 1. Фрагмент кристаллической упаковки **1**_{Gd} (пунктирами показаны водородные связи) (а) и спектры оптического возбуждения и люминесценции для **1**_{Eu} ($Q_{Ln}^{Ln} = 7\%$) (б).

Взаимодействием $[\text{Ln}(\text{hfac})_2(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2]$ [2] с L^1 или HL^2 получены серии комплексов $[\text{Ln}_2(\text{hfac})_4(\text{OAc})_2(L^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{MeCN}$ (2_{Ln} , $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}$) (рис. 2а) и $[\text{Ln}_2(\text{hfac})_4(\text{OAc})_2(\text{HL}^2)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeCN}$ (3_{Ln} , $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}$) (рис. 2б) соответственно. Найдено, что 2_{Eu} , 3_{Eu} обладают эффективной люминесценцией (2_{Eu} : $Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}} = 54\%$, 3_{Eu} : $Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}} = 60\%$). Цветом эмиссии 2_{Tb} , 3_{Tb} можно управлять, варьируя длину волны оптического возбуждения (320–370 нм) (рис. 2в).

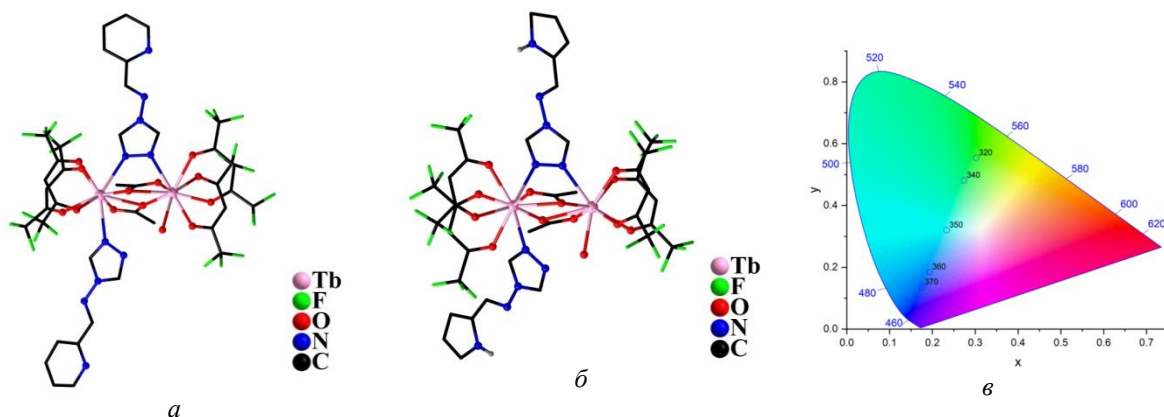


Рис. 2. Строение комплексов 2_{Tb} (а) и 3_{Tb} (б) (атомы Н и сольватные молекулы не показаны) и цветовая диаграмма для 2_{Tb} (в).

Взаимодействие $[\text{Ln}(\text{асас})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1.5\text{MeOH}$ [3] с HL^3 и Et_3N привело к формированию тетраядерных соединений $[\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{асас})_8(L^3)_2] \cdot 2\text{MeCN}$ (4_{Ln} , $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}$). Для 4_{Tb} обнаружен редкий перенос энергии излучения с возбужденного синглетного уровня лиганда на резонансный уровень иона лантанида ($S_1 \rightarrow {}^5D_4$).

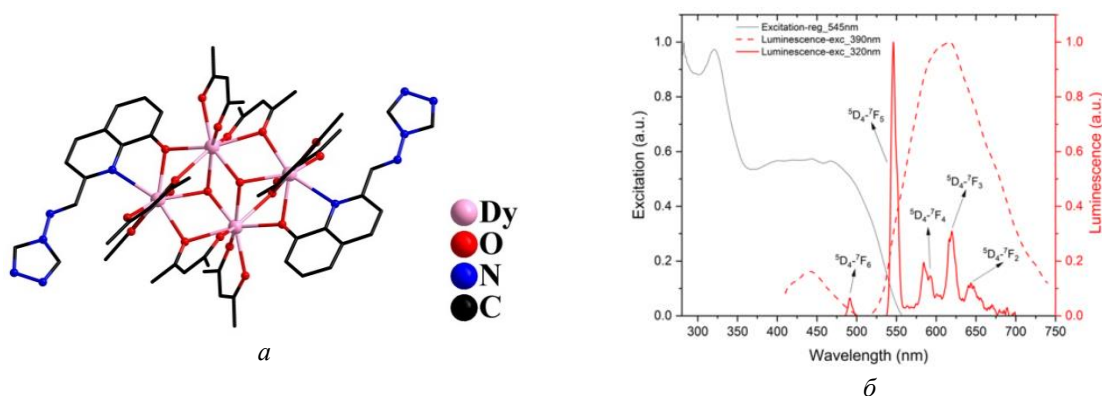


Рис. 3. Строение комплекса 4_{Dy} (атомы Н и сольватные молекулы не показаны) (а) и спектры оптического возбуждения и люминесценции для 4_{Tb} (б).

По данным магнетохимических измерений, почти все соединения Dy^{III} проявляют медленную релаксацию намагниченности (1_{Dy} : $\tau_0 = 5.1 \times 10^{-11}$ с, $\Delta E/k_B = 86$ К; 2_{Dy} : $\tau_0 = 2.9 \times 10^{-7}$ с, $\Delta E/k_B = 19.5$ К, 4_{Dy} : $\tau_0 = 2.9 \times 10^{-8}$ с, $\Delta E/k_B = 89$ К).

[1] E. Vazhina, A. Bovkunova, et. al. *Chem. Asian J.*, 2018, 13, 2060-2068.

[2] H.-B. Xu, Y.-T. Zhong, W.-X. Zhang, Z.-N. Chen, X.-M. Chen, *Dalton Trans.*, 2010, 39, 5676-5682.

[3] A. Пюкхин, А. Гавриков, Zh. Dobrokhotova, V. Novotortsev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2018, 63, 1186-1191.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 22-73-10199).

e-mail: bovkunovaanna@gmail.com

ФОТОФИЗИКА И ФОТОХИМИЯ НИТРАТА ЦЕРИЯ(IV) В АЦЕТОНИТРИЛЕ

Е.М. Глебов,^a В.П. Гривин,^a И.П. Поздняков,^a Р.Г. Федунов,^a Д.Б. Васильченко,^b А.А. Мельников^b

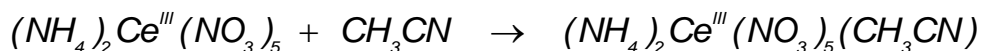
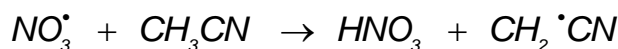
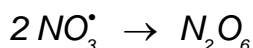
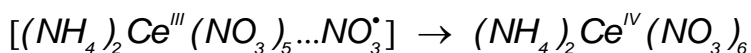
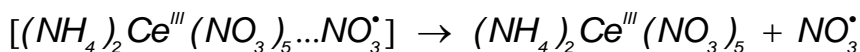
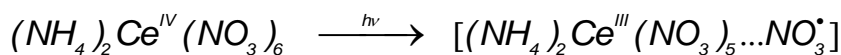
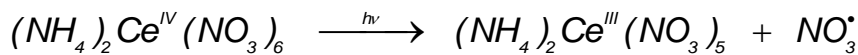
a) Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, г. Новосибирск, Россия

б) Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия

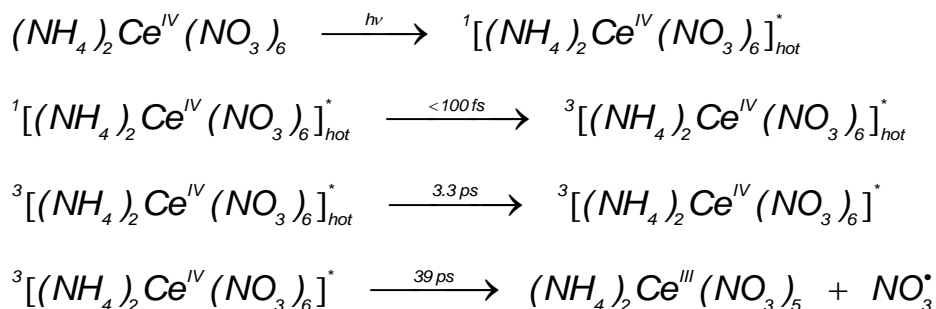
в) Институт спектроскопии РАН, г. Троицк, Москва, Россия

Аммоний-церий нитрат $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6$ (CAN) широко используется в катализе в качестве одноэлектронного окислителя. В фотохимии CAN известен как фотолитический источник радикалов NO_3^\bullet в водных растворах азотной кислоты и в ацетонитриле, широко использующийся для измерения констант скорости реакций с участием этой частицы [1]. Несмотря на широту фотохимических применений, механизм фотолиза CAN до недавнего времени был изучен слабо.

Для установления механизма фотолиза фотофизика и фотохимия CAN в CH_3CN исследованы с использованием комбинации стационарных методов: лазерного импульсного фотолиза (временное разрешение 5 нс), сверхбыстрой кинетической спектроскопии (временное разрешение 100 фс) и квантовой химии [2]. Первичным фотохимическим процессом является внутрисферный перенос электрона с выходом радикала NO_3^\bullet в объем растворителя. Конечным продуктом реакции является комплекс $[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_5(\text{CH}_3\text{CN})]^{2-}$, образующийся с высоким квантовым выходом (0.6 и 0.4 при возбуждении светом с длиной волны 308 и 355 нм соответственно). Гибель радикалов NO_3^\bullet в основном обусловлена реакциями второго порядка – рекомбинацией и реакцией с комплексом $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_5(\text{CH}_3\text{CN})$. Помимо прямого выхода радикалов NO_3^\bullet в объем растворителя часть возбужденных светом молекул CAN образует радикальный комплекс $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_5 \dots \text{NO}_3^\bullet]$ с временем жизни 2 мкс. Ниже приведена полная схема фотолиза; константы скорости всех реакций измерены.



В экспериментах по сверхбыстрой кинетической спектроскопии (320 нм, 100 фс) зарегистрировано образование и гибель промежуточного поглощения. Кинетические кривые были глобально обработаны двухэкспоненциальной функцией с остаточным членом. На основе обработки ранние процессы при фотовозбуждении CAN представлены следующей схемой (без учета возможности стабилизации радикального комплекса):



Таким образом, по нашей модели после фотовозбуждения CAN в ацетонитриле наблюдаются последовательные процессы сверхбыстрой интеркомбинационной конверсии, колебательного охлаждения нижнего возбужденного (триплетного) состояния и его окислительно-восстановительной диссоциации. Механизм подтвержден квантовохимическими расчетами: рассчитанные электронные спектры поглощения предполагаемых интермедиатов удовлетворительно согласуются с экспериментальными. Таким образом, в работе предложен и подтвержден полный механизм фотолиза CAN в ацетонитриле.

Литература

1. Alfassi Z.B., Padmaja S., Neta P., Huie R.E. Rate Constants of NO_3^{\cdot} Radicals with Organic Compounds in Water and Acetonitrile // J. Phys. Chem. 1993, V. 97, № 15, P. 3780-3782.
2. Glebov E.M., Grivin V.P., Plyusnin V.F., Fedunov R.G., Pozdnyakov I.P., Yanshole V.V., Vasilchenko D.B. Photochemistry R.J. of Cerium Ammonium Nitrate (CAN) in Acetonitrile // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2021, V. 418, Article 113440.

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 23-13-00226.

e-mail: glebov@kinetics.nsc.ru

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ В РЯДАХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЗЭ С АМИДАМИ

Е.В. Савинкина, И.А. Караваев, П.В. Акулинин, Д.В. Голубев

Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА

При рассмотрении закономерностей в ряду элементов семейства лантана неоднократно делались попытки выявить примеры так называемой вторичной периодичности, проявляющейся в таких эффектах, как «гадолиниевый излом» и «тетрад-эффект», которые относили, в частности, и к комплексным соединениям. Для оценки наличия подобных эффектов необходимо иметь информацию об однотипных соединениях, полученных для всего ряда лантанидов.

Исследование строения комплексных соединений некоторых солей всего ряда редкоземельных элементов (РЗЭ, Ln), кроме прометия, с различными амидными лигандами методом рентгеноструктурного анализа позволило установить их строение. При анализе полученных результатов особенно интересно рассмотреть характер изменения составов и типов кристаллических структур соответствующих соединений при движении по ряду РЗЭ.

При взаимодействии иодидов РЗЭ с мочевиной и ацетамидом были получены соединения состава $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4\text{L}_4]\text{I}_3$ (L = мочевины, Уг или ацетамид, АА). Показано, ряды полученных комплексов являются изоструктурными для всех РЗЭ.

В случае полииодидных соединений РЗЭ с мочевиной наблюдается изменение числа координированных молекул мочевины и строения полииодидной части соединения. Элементы начала ряда формируют изоструктурные комплексы состава $[\text{Ln}(\text{Ur})_8][\text{I}_5][\text{I}_3]_2[\text{I}_2]$ (Ln = La–Dy), координационное число (КЧ) центрального атома равно 8; далее координационное число понижается до 7 в $[\text{Ln}(\text{Ur})_7][\text{I}_3]_3$ (Ln = Ho, Er) и $[\text{Tm}(\text{Ur})_7][\text{I}_3]_3 \cdot 2\text{I}_2$, а затем до 6 в $[\text{Ln}(\text{Ur})_6][\text{I}_3]_3$ (Ln = Yb, Lu). Таким образом, изменения состава и структуры наблюдаются в конце ряда лантанидов.

Не менее разнообразны составы и структуры комплексных соединений нитратов лантанидов с мочевиной в мольном отношении 1 : 4. Несмотря на одинаковое число координированных молекул мочевины, координационное число изменяется за счёт других лигандов (воды и бидентатных нитрат-ионов): КЧ = 10 для $[\text{Ln}(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_3]$ (Ln = Ce–Nd), КЧ = 9 для $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$ (Ln = Sm–Er), КЧ = 8 для $[\text{Ln}(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$ (Ln = Tm, Lu). Соединения одинакового состава изоструктурны друг другу.

В рядах комплексов нитратов РЗЭ с ацетамидом и диметилформамидом (DMF) получено по два ряда изоструктурных комплексных соединений: до неодима включительно кристаллизуются соединения состава $[\text{Ln}(\text{AA})_4(\text{NO}_3)_3]$ и $[\text{Ln}(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$, начиная с самария – $[\text{Ln}(\text{AA})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]$ и $[\text{Ln}(\text{DMF})_3(\text{NO}_3)_3]$, соответственно. Следует отметить, что в комплексах с ацетамидом координационное число, равное 10, не изменяется, но при движении по ряду РЗЭ молекула ацетамида во внутренней сфере заменяется молекулой воды, имеющей

меньший размер. В комплексах с диметилформамидом уменьшение координационного числа от 10 до 9 достигается путём замены трёх молекул воды на две молекулы диметилформамида. Таким образом, структурные переходы в нитратных комплексах с мочевиной, ацетамидом и диметилформамидом происходят, в основном, при переходе от неодима к самарию.

Наибольшее разнообразие структур обнаружено для комплексов бромидов РЗЭ с ацетилмочевиной (AcUr). Получены координационные соединения следующего состава: $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$ (Ln = La–Sm); $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Ln = Eu–Tb); $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_{4.5}][\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Dy, Ho); $[\text{Er}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3$; $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Ln = Tm, Yb); $[\text{Lu}(\text{AcUr})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_3$. При этом в некоторых случаях соединения одинакового состава не изоструктурны друг другу. По ряду лантанидов координационное число центрального атома уменьшается от 9 до 8, причём в соединениях диспрозия и гольмия имеются одновременно два вида комплексных катионов с КЧ = 8 и 9. Можно отметить, что уменьшение размера комплексного катиона при сохранении его состава в ряде случаев компенсируется появлением внешнесферной молекулы воды.

Таким образом, в приведённых рядах соединений не наблюдаются ни «гадолиниевый излом», ни «тетрад-эффект». Все изменения в их составе и строении объясняются постепенным уменьшением радиуса центрального атома по ряду РЗЭ. При этом структурные переходы могут происходить на разных атомах лантанидов. Число таких переходов также меняется при изменении амидного лиганда и противоиона.

e-mail: savinkina@mirea.ru

ОБЪЕМНЫЕ КРИСТАЛЛЫ $C\text{-Ln}_2\text{O}_3$: РОСТ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Н.Г. Наумов, Р.Е. Николаев, В.А. Трифонов, М.С. Тарасенко, В.А. Пустоваров,
S.J. Dhoble

а) Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

б) Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

в) Department of Physics, R.T.M. Nagpur University, Nagpur-440033, India

Оксиды редкоземельных элементов – это вещества с высокой температурой плавления (2400-2500 °С). Из-за этого рост таких кристаллов представляет нетривиальную задачу, осложняющуюся наличием нескольких модификаций (кубической, моноклинной и гексагональной) и структурных фазовых переходов между ними. Эти трудности привели к тому, что монокристаллы получены и исследованы только для маленьких РЗЭ (Y и Lu) у которых кубическая модификация является единственной устойчивой модификацией при нормальном давлении.

Найденный растворитель $\text{Li}_6\text{Ln}(\text{BO}_3)_3$ с температурой плавления 800-850 °С позволяет проводить рост кристаллов оксидов РЗЭ при температурах ниже температуры фазового перехода и избежать растрескивания кристаллов при охлаждении [1].

В настоящей работе мы сообщаем о росте объемных кристаллов $C\text{-Ln}_2\text{O}_3$, $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}$ и допированных кристаллов $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ и $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$. На рисунке показан объемный кристалл $\text{Gd}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{O}_3$, пластинка и кубик, изготовленные из него.

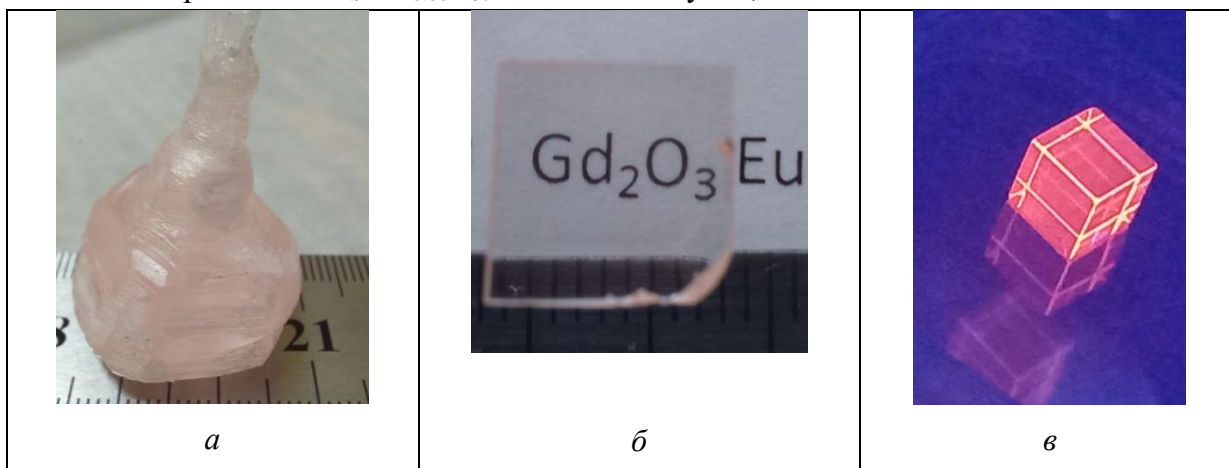


Рисунок *а* - Кристалл $\text{Gd}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{O}_3$, вес кристалла = 42,5 грамма. *б* – плоскопараллельная пластинка, вырезанная из кристалла для исследования люминесцентных свойств, $h = 1$ мм. *в* – полированный кубик со стороной 6 мм, вырезанный из кристалла для исследования сцинтилляционных свойств под воздействием УФ излучения ($\lambda = 254$ нм).

Кристаллы имеют очень низкий коэффициент поглощения (менее 1 cm^{-1}) в видимой области спектра, что указывает на низкую концентрацию точечных дефектов

и отсутствие центров рассеивания, например микротрещин, что означает высокое оптическое качество выращенных монокристаллов.

Это позволило всесторонне исследовать их оптические и рентгенолюминесцентные свойства и сравнить их с нано-и микропорошками. В спектре рентгенолюминесценции кристалла $Gd_2O_3:Eu$ преобладает электродипольный переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Кроме того, в спектре присутствует группа линий, соответствующих электронным переходам не только из нижнего возбужденного состояния ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, но и излучательным переходам из верхних возбужденных состояний ${}^5D_{1-3} \rightarrow {}^7F_J$. При этом полностью отсутствуют высокоэнергетические излучательные переходы ${}^6P_J \rightarrow {}^8S_{7/2}$ иона Gd^{3+} в области около 315 нм. Этот результат является неожиданным, поскольку в нано-или микропорошках Gd_2O_3 , легированных ионами редкоземельных элементов (например, таких как Er^{3+} , Yb^{3+} , Eu^{3+}), эти ${}^6P_J \rightarrow {}^8S_{7/2}$ переходы отчетливо наблюдались в спектрах и их интенсивность зависела от концентрации как примесных ионов, так и дефектов кристаллической структуры.

Из кристалла $C-Tb_2O_3$ был изготовлен элемент для ротатора Фарадея. Измеренные характеристики показали, что постоянная Верде Tb_2O_3 в 4 раза превосходит коммерчески доступный материал TGG.

1. P. Veber, M. Velázquez, G. Gadret, D. Rytz, M. Peltz, R. Decourt, *CrystEngComm*. 17 (2015) 492–497.
2. V.A. Pustovarov, R.E. Nikolaev, V.A. Trifonov, M.S. Tarasenko, S.J. Dhoble, D. A. Tavruncov, N.G. Naumov, *Optical Materials* 141 (2023) 113966
3. V.A. Pustovarov, I.N. Ogorodnikov, R.E. Nikolaev, M.S. Tarasenko, D. A. Tavruncov, V.A. Trifonov, N.G. Naumov, *Optical Materials* 143 (2023) 114265

Благодарности: Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 22-43-02079).

e-mail: naumov@niic.nsc.ru

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИТРАТОВ И ПЕРХЛОРАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С НЕКОТОРЫМИ АМИДНЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.

И.А. Караваев, ^{a,б} Е.В. Савинкина, ^a М.С. Полухин, ^a Е.К. Беттельс, ^a Г.А. Бузанов, ^в А.С. Кубасов, ^в М.С. Григорьев, ^г В.М. Ретивов ^д

- а) *Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия*
- б) *Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы, Москва, Россия*
- в) *Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
- г) *Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*
- д) *Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия*

В настоящее время описано достаточно много способов получения оксидов РЗЭ. Интерес к данным соединениям, особенно, если они получены наноразмерном состоянии, вызван тем, что они находят широкое применение в химической технологии и прикладном материаловедении. Наночастицы оксидов РЗЭ находят широкое применение в качестве компонентов фотомагнитных материалов, материалов лазерной техники, люминесцентных материалов [1–3]. Велика роль наночастиц оксидов РЗЭ в качестве катализаторов в органическом и нефтехимическом синтезе.

Одним из значимых методов получения наноразмерных оксидов РЗЭ является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в модификации «горения растворов» (solution combustion synthesis), по которому в литературе имеется колоссальное число публикаций. Однако данных по изучению промежуточных продуктов, образующихся при смешивании соответствующих реагентов – окислителя (обычно нитрат переходного или редкоземельного металла) и восстановителя (глицина, гидроксикислот, различных амидов [4–5]) в литературе представлено, крайне мало.

В связи с этим настоящей работе представлены условия синтеза, выделения и идентификации координационных соединений кристаллогидратов нитратов и перхлоратов РЗЭ с некоторыми амидными лигандами, а именно, $[\text{Gd}(\text{FA})_8](\text{ClO}_4)_3$ (где FA – формамид); $[\text{Sm}(\text{Ur})_8](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{Ur}$, $[\text{Sm}(\text{Ur})_7(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3$, $[\text{Gd}(\text{Ur})_8](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{Ur}$, $[\text{Gd}(\text{Ur})_6(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$, $[\text{Pr}(\text{Ur})_8](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{Ur}$, $[\text{Nd}(\text{Ur})_8](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{Ur}$ (где Ur – карбамид); $[\text{Ln}(\text{AA})_4(\text{NO}_3)_3]$ (где AA – ацетамид; Ln = La, Ce, Pr, Nd), $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})(\text{AA})_4(\text{NO}_3)_3]$ (где AA – ацетамид; Ln = Sm, Tb, Dy, Er, Yb); $[\text{La}(\text{DMAA})_{3.7}(\text{NO}_3)_3]$, $[\text{Ce}(\text{DMAA})_2(\text{NO}_3)_4][\text{Ce}(\text{DMAA})_5(\text{NO}_3)_2]$, $[\text{Ln}(\text{DMAA})_3(\text{NO}_3)_3]$, $[\text{Tm}(\text{DMAA})_3(\text{NO}_3)_3]$, $[\text{Gd}(\text{DMAA})_3(\text{H}_2\text{O})_5](\text{ClO}_4)_3$, $[\text{Pr}(\text{DMAA})_8](\text{ClO}_4)_3$ (где DMAA – N,N-диметилацетамид; Ln = Pr, Sm); $[\text{Gd}(\text{DMF})_7(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3$ (где DMF – N,N-диметилформамид).

Синтез представленных координационных соединений осуществляли из водных растворов путем смешивания навесок соответствующих кристаллогидратов нитратов/перхлоратов РЗЭ с выбранными амидами в различных мольных соотношениях. Для гомогенизации полученных смесей добавляли 5–7 мл воды. Кристаллизацию проводили при комнатной температуре. Спустя несколько суток наблюдали формирования кристаллов, окрашенных в цвет аквакатиона соответствующего РЗЭ.

Методами элементного анализа, комплексонометрического титрования, РФА, ESI-спектрометрии, ИК-спектроскопии, РСА, термического анализа (термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии) была подтверждена индивидуальность выделенных соединений.

Методом РСА были установлены кристаллические и молекулярные структуры всех полученных координационных соединений.

Совокупностью методов термического анализа были установлены температурные интервалы, соответствующие самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу, а также были определены температуры формирования конечных продуктов термодеструкции. Методами РФА и ПЭМ было показано, что в системах на основе нитратов РЗЭ конечными продуктами термолиза являются наночастицы оксидов РЗЭ со средней степенью агломерации, средний размер которых варьируется от 20 до 80 нм. В случае термолиза перхлоратных комплексов конечными продуктами являются оксохлориды соответствующих РЗЭ.

Важно отметить, что в представленной работе реализован метод получения наноразмерных оксидов редкоземельных элементов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза защищенный двумя патентами на изобретение №2022118853 и №2022118852.

Список литературы

1. Gong Y., Li H., Li C. // Journal of Advanced Ceramics. 2022. V. 11. P. 1499. DOI: 10.1007/s40145-022-0633-z
2. Amol S., Arun V., Chandrakant G. // Chemical Physics Letters. 2022. V. 796. P. 139555. DOI: 10.1016/j.cplett.2022.139555
3. Qi Wang, Hui Fan, Yanfei Xiao, Yihe Zhang // Journal of Rare Earth 2022. V 40. P. 1668. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jre.2021.09.003>
4. Savinkina E.V., Karavaev I.A., Grigoriev M.S. // Poluhedron. 2020. V. 192.P.114875. DOI: 10.1016/j.poly.2020.114875
5. Savinkina E.V., Karavaev I.A., Grigoriev M.S., Buzanov G.A., Davydova M.N. // Inorg. Chim. Acta. 2022. V. 532. P. 120759. DOI: 10.1016/j.ica.2021.120759

e-mail: mister.karavaev@inbox.ru

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОХИМИИ И ТОПОЛОГИИ МИКРОПОРИСТЫХ КАЛИЕВЫХ СИЛИКАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

С.М. Аксенов,^а Р.К. Расцветаева,^б А.П. Чернятьева,^{а,в} Н.А. Ямнова^г

а) ФИЦ Кольский научный центр РАН, Апатиты

б) НИЦ «Курчатовский институт», Москва

в) Институт Наук о Земле, СПбГУ, Санкт-Петербург

г) Геологический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

Щелочные силикаты редкоземельных элементов вызывают интерес благодаря широкому разнообразию структурных мотивов, обусловленному различной степенью полимеризации кремнекислородных тетраэдрических анионов, способности образовывать микропористые гетерополиэдрические каркасы (топологически родственные таковым в классических цеолитах [1]) и, как следствие, проявлять цеолитные свойства. Кроме того, они обладают рядом физических, в первую очередь люминесцентных, свойств [2,3]. Среди калиевых силикатов редкоземельных элементов наибольшее число представителей относится к ортосиликатам (21 соединение), а наименьшее – к кольцевым и каркасным (по два соединения на каждый класс) [4].

Основу кристаллических структур соединений с общей формулой $K_{7+x}[Ln_3(Si_{12}O_{32})]O_x \cdot nH_2O$, где $Ln = Y, Ce, Nd, Sm-Tb, Ho, Er, Yb$; $O = OH^-, F^-, Cl^-$; $x = 0-2$, $n = 0-4$; $n + x < 4$ [4] составляют кремнекислородные слои с формулой $(Si_{12}O_{32})^{16-}$, характеризующиеся наличием шести-, восьми- и двенадцатичленных колец. Тетраэдрические слои объединяются с помощью изолированных LnO_6 -октаэдров и Ln_2O_{10} -димеров из реберносвязанных октаэдров с формированием микропористого гетерополиэдрического каркаса, который содержит две системы параллельных каналов, идущих вдоль [100]. Канал **I** имеет восьмиугольное сечение с эффективной шириной $\sim 3.4 \times 4.1 \text{ \AA}$, а канал **II** имеет шестиугольное сечение с эффективной шириной $\sim 1.2 \times 3.3 \text{ \AA}$. Каналы заполнены атомами калия, а также молекулами воды, располагающимися только в канале **II**. Топология гетерополиэдрического каркаса представлена следующим натуральным тайлингом: $[4^6][3^4.4^3.6^3]_2[3^4.4^8.6^8.8^2]$, который топологически близок к классическим цеолитам типа **ASV**, **IRN** и **AWW**.

Соединение $NK_6[Eu^{3+}(Si_{10}O_{25})]$ [5] является одним из трех калиевых силикатов редкоземельных элементов (помимо $K_2[Ce(Si_6O_{15})]$ и $K_3[Nd(Si_7O_{17})]$) с каркасным кремнекислородным анионом. При этом, в структуре $NK_6[Eu^{3+}(Si_{10}O_{25})]$ тетраэдрический каркасный анион характеризуется микропористым строением и состоит из наноразмерных трубок с узким восьмиугольным сечением (образованным восемью SiO_4 -тетраэдрами), идущих вдоль направления [010]. Разворот апикальных кислородных вершин двух SiO_4 -тетраэдров с коротким расстоянием между ними ($O \cdots O = 2.422 \text{ \AA}$) и балансом зарядов ~ 1.45 в.е. создает предпосылки для переноса протона между ними, а также образованию симметричной водородной связи и появлением мобильного протона: $Si-O-H \leftrightarrow Si-O + H^+$. Атомы европия находятся в

октаэдрах и участвуют в формировании гетерополиэдрического каркаса, а атомы калия располагаются в крупных пустотах. Тетраэдрический кремнекислородный каркас в структуре НК₆[Eu³⁺(Si₁₀O₂₅)] характеризуется следующим натуральным тайлингом: [8².9⁴][8².9⁴.12²]. Наличие EuO₆-октаэдров в качестве первичной строительной единицы каркаса (*primary building unit*, **PBU**) существенным образом сказывается на его топологии за счет дополнительных связей между узлами сетки, а натуральный тайлинг в таком случае имеет вид: [4⁴.6²][4⁴.5⁴.6⁴.8⁶].

Родоначальниками семейства калиевых алюмосиликатов редкоземельных элементов с общей формулой K₄[Ln₂(Al₂Si₈O₂₄)]·nH₂O (Ln=Ce, Pr, Sm, Gd–Dy; n = 0–1) [4,6–9] являются безводные соединения K₄[Ce₂(Al₂Si₈O₂₄)] и K₂[Gd(AlSi₄O₁₂)] [6], которые первоначально были описаны в рамках моноклинной пр. гр. P2₁/n, что частично объяснялось особенностями упорядоченного распределения Si и Al по тетраэдрическим позициям структуры. Дальнейшие исследования представителей данного семейства показали [7–9], что они характеризуются преимущественно более высокосимметричной пр. гр. C2/m, а также содержат внекаркасные молекулы воды, а значение n варьирует в интервале 0.5–0.82. Основу их кристаллических структур составляют двухслойные тетраэдрические (T₁₀O₂₄)-пакеты (T = Si, Al) параллельные плоскости (100), образованные путем объединения одинарных (T₅O₁₃)-слоев через апикальные вершины. Каждый (T₅O₁₃)-слой может быть представлен как результат объединения четверных (T₄O₁₂)-колец с помощью дополнительного TO₄-тетраэдра, в результате чего образуются крупные десятичленные кольца, а символ сетки может быть записан в виде (4¹10¹). Тетраэдрические пакеты объединяются цепочками из реберносвязанных LnO₇-пентагональных бипирамид, формируя гетерополиэдрический каркас, пустоты которого заполнены калием, а также молекулами воды. Топологические особенности представлены в виде следующего натурального тайлинга: [3⁸.4².8²][3¹⁶.4⁸.6⁶.8²].

Таким образом, топологические особенности гетерополиэдрических каркасов в структурах силикатов редкоземельных элементов демонстрируют широкое сходство с каркасами классических цеолитов с тетраэдрическими каркасами.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 20-77-10065-П.

e-mail: aks.crys@gmail.com

Литература:

1. S.M. Aksenov, D.O. Charkin, A.M. Banaru et al. *J. Struct. Chem.*, **2023**, 64, 1797.
2. J. Rocha, L.D. Carlos, F.A.A. Paz, D. Ananias. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 926.
3. B.R. Figueiredo, A.A. Valente, Z. Lin, C.M. Silva. *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2016**, 234, 73.
4. S.M. Aksenov, S.A. Mackley, D.V. Deyneko et al. *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2019**, 284, 25.
5. S.M. Aksenov, R.K. Rastsvetaeva, V.A. Rassylov et al. *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2013**, 182.
6. S.M. Aksenov, V.A. Rassulov, R.K. Rastsvetaeva, V.K. Taroev. *Cryst. Rep.*, **2013**, 58.
7. E.V. Kaneva, L.F. Suvorova, V.L. Tauson. *J. Struct. Chem.*, **2018**, 59, 377.
8. V.K. Taroev, A.A. Kashaev, T. Malcherek et al. *J. Solid State Chem.*, **2015**, 227, 196.
9. E.V. Kaneva, L.F. Suvorova, V.L. Tauson. *J. Chem. Cryst.*, **2020**, 50, 219.

СЛОИСТЫЕ ДВОЙНЫЕ ГИДРОКСИДЫ СО СТРУКТУРОЙ ГИДРОТАЛЬКИТА, СОДЕРЖАЩИЕ КАТИОНЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

О.Е. Лебедева, С.Н. Головин, М.Н. Япрынцева

ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет»

Значительная часть слоистых двойных гидроксидов (СДГ) имеют общую формулу $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-}_{x/n} \cdot yH_2O]^{x-}$, где $M(II)$ и $M(III)$ – катионы двух- и трёхвалентных металлов соответственно, а A^{n-} – n -зарядный анион. По структуре такие соединения являются природными либо синтетическими аналогами минерала гидроталькита $[Mg_6Al_2(OH)_{16}](CO_3) \cdot 4H_2O$, поэтому их принято называть еще гидроталькитоподобными соединениями. Структура СДГ представляет собой чередование положительно заряженных бруситоподобных металл-гидроксидных октаэдрических слоев с межслоевыми пустотами, в которых располагаются анионы, компенсирующие избыточный положительный заряд, и молекулы воды, либо других веществ.

К настоящему времени синтезированы СДГ, содержащие в своем составе большинство металлов. Наиболее изученными являются соединения, включающие катионы металлов, размеры ионов которых относительно невелики: близки к размерам катионов магния и алюминия, либо незначительно превышают их. Большой ионный радиус катионов лантанидов осложняет включение их в структуру бруситоподобных слоев при синтезе РЗЭ-содержащих слоистых двойных гидроксидов. Однако известно, что удается инкорпорировать катионы больших размеров не в бинарные СДГ, а в трех- или четырехкатионные.

Целью данного исследования были синтез и изучение трехкатионных слоистых двойных гидроксидов ряда гидроталькита, содержащих в составе бруситоподобных слоев катионы редкоземельных элементов.

Методом соосаждения с последующей гидротермальной обработкой удалось синтезировать хорошо окристаллизованные никель-алюминиевые слоистые двойные гидроксиды со структурой гидроталькита, в которых часть катионов алюминия заменена на трехзарядные ионы одного из следующих редкоземельных элементов: церия, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия или лютеция. СДГ, содержащие катионы гольмия или тулия, синтезированы нами впервые. Показано, что до 5% катионов алюминия в структуре СДГ могут быть заменены на катионы РЗЭ с сохранением кристалличности образцов, а в случае гадолиния удалось достичь 10% замещения без разрушения структуры.

Для всех образцов определены параметры кристаллической решетки. Установлено, что все образцы кристаллизуются преимущественно в гексагональной сингонии. Методом просвечивающей электронной микроскопии выполнена оценка морфологии частиц РЗЭ-СДГ. Практически во всех случаях удается наблюдать

характерные для гидроталькитоподобных соединений гексагональные пластинки.

Изучены термические превращения РЗЭ-содержащих СДГ. Показано, что термическая трансформация полученных соединений протекает по типичной для СДГ схеме в два этапа: сначала происходит дегидратация, затем дегидроксилирование одновременно с удалением анионов. Выборочно исследовано поведение образцов в цикле дегидратации-регидратации.

Зафиксирована стабилизация трехзарядных катионов церия в матрице СДГ. Обычно склонный к окислению на воздухе катион церия (III) частично переходит в церий (IV) в процессе синтеза, однако до 60% ионов остаются неокисленными и сохраняются в структуре СДГ в виде трехзарядных катионов.

e-mail: olebedeva@bsu.edu.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕТАЛЕЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИЯДЕРНЫХ И ПОЛИМЕРНЫХ КАРБОКСИЛАТОВ РЗЭ МЕТОДОМ ПОЛНОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ

Д.М. Цымбаренко,^a Д.И. Гребенюк,^a М.П. Кендин,^{a,б} М.А. Бурлакова,^a
М.Д. Шаульская,^a Н.М. Никандров,^б Р.А. Гашигуллин^б

а) Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва 119991, Россия

б) Факультет наук о материалах МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва 119991, Россия

В последние годы в координационной химии РЗЭ активно развивается направление создание координационных полимеров и пористых металл-органических координационных полимеров (MOF). В качестве вторичных строительных блоков для таких полимеров особый интерес представляют полиядерные соединения РЗЭ, содержащие несколько атомов металла, объединенных в молекулярный кластер мостиковыми лигандами. Высокая структурная гибкость соединений РЗЭ проявляется в большом разнообразии кристаллических структур, проявлению полиморфизма, структурных фазовых переходов. Кроме того, слабость межмолекулярных взаимодействий по сравнению с координационными зачастую приводит к нарушению или полному исчезновению дальнего порядка в структуре. Эти особенности требуют особого подхода к исследованию строения таких соединений.

Метод полного рентгеновского рассеяния с анализом функции парного распределения (PDF) позволяет исследовать строение кристаллических, аморфных материалов и даже растворов. В координационных соединениях РЗЭ тяжелые атомы металла вносят определяющий вклад в PDF, что позволяет извлекать структурную информацию непосредственно из экспериментальных данных.

Нами разработаны подходы к получению и анализу данных PDF для соединений РЗЭ различной топологии в твердом состоянии в растворе. Для полиядерных молекулярных кластеров $[\text{Ln}_4(\text{OH})_4(\text{tfa})_3(\text{deta})_4(\text{detaH}_2)_2](\text{tfa})_3$ изучена самосборка в растворе [1]. Для цепочечных координационных полимеров $[\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{Piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$ исследовано переключение упаковки через промежуточную мезо-кристаллическую фазу [2]. Исследованы различия в структурной динамике двух политипов слоистых пропионатов РЗЭ $[\text{Ln}_2(\text{Prop})_6(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$ [3]. Изучены структурные изменения происходящие в металл-органических координационных полимерах (MOF) $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}]_2[\text{Ln}_2(\text{bdc})_4(\text{DMF})_2](\text{H}_2\text{O})_2$ при удалении молекул гостей [4].

[1] D. Tsymbarenko et al., *J. Appl. Cryst.* 55 (2022), 890–900.

[2] D. Grebenyuk et al., *Inorg. Chem.* 60(2021), 8049–8061.

[3] M. Kendin, M. Shaulskaya, D. Tsymbarenko, *Cryst. Growth Des.*, 2024, in press. 10.1021/acs.cgd.3c01419

[4] D. Grebenyuk et al., *ACS Omega* 2023, 8, 50, 48394–48404.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке РФФ (проект №22-73-10089)

e-mail: tsymbarenko@gmail.com

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ТЕРМОМЕТРЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ

В.В. Уточникова^{а,б}

а) Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

б) ФНМ МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

Люминесцентная термометрия является не только одним из самых точных методов измерения температуры, но и незаменима при бесконтактном измерении температуры. Одним из важнейших применений люминесцентной термометрии является измерение высоких температур, например, деталей двигателей и стенок газопроводов, где практически единственным способом измерения является бесконтактная люминесцентная термометрия. Кроме того, она позволяет проводить непрерывные измерения в режиме реального времени и даже картирование.

Обычно в качестве люминесцентных термометров при высоких температурах используются неорганические материалы. Несмотря на низкую интенсивность их люминесценции, они стабильны вплоть до очень высоких температур, в то время как термическая стабильность ярко люминесцирующих координационных соединений (КС) недостаточна. Однако металл-органические каркасы (МОК) на основе ароматических карбоксилатов лантанидов часто стабильны до температур 400–600 °С, достаточных для целого ряда термометрических приложений, и демонстрируют очень интенсивную люминесценцию.

Мы предложили использовать гетерометаллические ароматические карбоксилаты лантанидов в качестве высокотемпературных люминесцентных термометров в составе композиционных пленок на основе прозрачных термостойких полимерных материалов. Мы предложили аналитическое описание четырехуровневой системы для люминесцентной термометрии, включающей одно основное и три возбужденных состояния, к которым относятся комплексы Tb-Eu с органическим лигандом, и продемонстрировали стратегию создания таких систем для повышения температурной чувствительности. На основании этого исследования предложены новые подходы к повышению чувствительности за счет сложной конструкции.

Нами проведен ряд исследований высокостабильных комплексов в качестве излучателей для высокотемпературной люминесцентной термометрии, изучена устойчивость комплексов при одновременном воздействии УФ-возбуждения и нагрева, а также особенности формирования композиционных пленок с полимерами разных классов. В результате были получены материалы, способные работать до 400 °С как в видимом, так и в ИК диапазоне. Мы также продемонстрировали – как математически, так и экспериментально, – что смеси монометаллических комплексов превосходят по чувствительности соответствующие биметаллические соединения.

Благодарности – Авторы благодарят Российский научный фонд (грант 20-73-10053).

e-mail: valentina.utochnikova@gmail.com

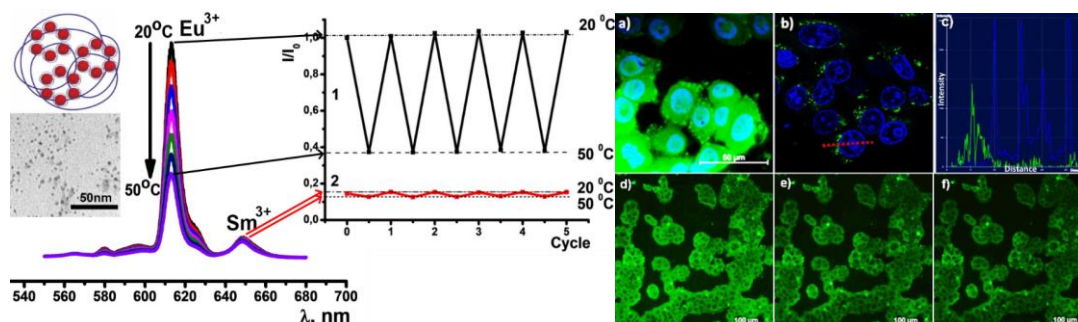
ТЕРМО- И ХЕМОСЕНСОРИКА ЛАНТАНОИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Р.Р.Заиров,^{a,б} А.Р.Мустафина^a

а) ИОФХ им. А.Е. Арбузова - ОСП ФИЦ КазНЦ РАН

б) Казанский Федеральный университет

Комплексы лантаноидов с производными 1,3-дикетонных являются многообещающей основой при разработке высоколюминесцентных наноматериалов для сенсорики благодаря эффективному переносу энергии от лиганда к металлу, который, в свою очередь, можно регулировать с помощью температуры, изменения pH или присутствия хелатирующих субстратов. Однако разработка чувствительного сенсора к конкретному субстрату требует оптимизации структуры как на молекулярном, так и на супрамолекулярном уровнях. Полидикетоны, сконструированные путем внедрения 1,3-дикетонных фрагментов по верхнему ободу каликс[4]арена, являются универсальными лигандами, способными к эффективному комплексообразованию с ионами лантаноидов. В рамках доклада будет представлен синтетический путь, позволяющий перевести нерастворимые в воде комплексные соединения, в том числе и марганца(II), в состав гидрофильных коллоидных частиц. Перевод синтезированных комплексов в вододиспергируемые наночастицы, проявляющие лантаноидцентровую люминесценцию, открывает возможность их применимости для анализа водных проб на наличие определенных аналитов, и/или высокочувствительному дистанционному измерению температуры.



Так, Tb³⁺-люминесценция коллоидов демонстрирует повышенную чувствительность как к системному пестициду глифосату с LOD=1,97 нМ, так и к изменениям температуры в пределах физиологического температурного диапазона с S_T=-4,67 K⁻¹% при 323 К [Sensors & Actuators: B. Chemical, 350 (2022) 130845]. Одна из максимальных величин относительной термочувствительности люминесценции в 6,02 K⁻¹% достигнута для гетерометаллических Eu³⁺-Sm³⁺ коллоидов, обладающих двухполосными красными переходами (612 и 650 нм) [Colloids and Surfaces B, 2022, Art. Num. 112664]. С использованием фосфиноксидных лигандов получены наночастицы, содержащие комплексы европия(III). Показана возможность определения антибиотика цефтриаксона (LOD=970 нМ) [Nanomaterials, 2023, 13(3), 438].

Благодарности: авторы благодарны фонду РФФ (проект 22-13-00010) за поддержку.

e-mail: rustem02@yandex.ru

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ЛИГАНДА И ПРИРОДЫ ЩЕЛОЧНОГО МЕТАЛЛА НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ЛАНТАНИДНЫЕ ТЕТРАКИС-ДИКЕТОНАТЫ

Ю.С. Кудякова,^а Ю.О. Эдилова,^а М.С. Валова,^а В.И. Салоутин,^а Д.Н. Бажин^{а,б}

а) *Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН*

б) *Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина*

Дикетоны являются популярными органическими лигандами, которые используются для сенсбилизации ионов лантанидов(III), что обуславливает яркую люминесценцию металлокомплексов [1]. Для объяснения эффективности процесса передачи энергии с использованием дикетонатов зачастую применяют диаграмму Яблонского, оперируя значениями триплетного уровня возбужденного состояния лиганда по отношению к электронным уровням соответствующего лантанида(III). Однако при этом возникает вопрос: как объяснить различия люминесцентных характеристик однотипных комплексов, в которых природа дикетонатов изменяется незначительно? В докладе будут представлены данные по синтезу лантанидных(III) комплексов на основе функционализированных дикетонатов щелочных металлов [2-6]. Все гетерометаллические комплексы охарактеризованы методом РСА, что позволило точно установить закономерности в изменениях кристаллической упаковки и геометрии координационного окружения вокруг иона лантанида(III). Тип кристаллической упаковки находится во взаимосвязи с механолюминесцентными свойствам некоторых представителей ряда биметаллических дискретных дикетонатов [5,6]. Для объяснения люминесцентных характеристик нами была проанализирована геометрия полиэдра [LnO]₈ в исследуемых комплексах [2,4-6].

[1] I.F. Costa, L. Blois, T.B. Paolini et al. *Coord. Chem. Rev.*, 2024, **502**, 215590.

[2] K.A. Smirnova, Y.O. Edilova, M.A. Kiskin et. al. *Int. J. Mol. Sci.* 2023, **24**, 9778.

[3] Ю.С. Кудякова, П.А. Слепухин, И.Н. Ганебных и др. *Журн. коорд. химии*, 2021, **47**, 245-260.

[4] Yu.S. Kudyakova, P.A. Slepukhin, M.S. Valova et al. *J. Mol. Struct.*, 2021, **1226**, 129331.

[5] Yu.S. Kudyakova, P.A. Slepukhin, M.S. Valova et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2020, 523-531.

[6] D.N. Bazhin, Yu.S. Kudyakova, A.S. Bogomyakov et al. *Inorg. Chem. Front.*, 2019, **6**, 40-49.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 23-23-00425, <https://rscf.ru/en/project/23-23-00425/>).

e-mail: dnbazhin@gmail.com

ВВЕДЕНИЕ АТОМОВ ГАЛОГЕНОВ В ЛИГАНДЫ КАК СПОСОБ УПРАВЛЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬЮ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ 1,3-ДИКЕТОНАТОВ ЕВРОПИЯ (III)

И.В. Тайдаков,^{a,б} В.М. Коршунов,^a Т.С. Власова,^{б,в} А.В. Цориева,^a В.Е. Гончаренко^a

а) Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Ленинский проспект, 53

б) Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Ленинский проспект, 47

в) Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Миусская площадь, 9

Рациональный дизайн эффективных люминофоров на основе комплексных соединений лантаноидов является актуальной задачей современной координационной химии и химического материаловедения. Один из таких подходов базируется на оптимизации путей передачи энергии между органическим лигандом и центральным ионом-эмиттером. Нами было показано, что введение атомов галогенов в различные фрагменты 1,3-дикетонатных лигандов оказывает существенное влияние сразу на несколько факторов, обуславливающих эффективность передачи энергии электронного возбуждения. В частности, такой модификацией структуры удастся гибко настраивать энергию соответствующих синглетных и триплетных уровней лиганда, подавлять нежелательные процессы безызлучательной релаксации возбужденных состояний, и в некоторых случаях, полностью «переключать» пути передачи энергии возбуждения между лигандом и ионом. В докладе будут подробно рассмотрены различные типы структурной модификации 1,3-дикетонатных лигандов и их влияние на фотофизические свойства образующихся нейтральных координационных соединений иона Eu^{3+} .

Благодарности: Синтетическая часть проекта была выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования (проект №FFZZ-2022-0012).

e-mail: taidakov@mail.ru

ПОЧЕМУ АЦИЛПИРАЗОЛОНАТЫ ЕВРОПИЯ ПЛОХО ЛЮМИНЕСЦИРУЮТ И КАК С ЭТИМ БОРОТЬСЯ

Ю.А. Белоусов,^{а,б,в} Т.А. Поликовский,^б К.А. Лысенко,^а В.Е. Гончаренко,^{б,в}
М.Т. Метлин,^б И.В. Тайдаков^б

а) Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы,
1, Москва, 119991 Россия

б) Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский пр-т, 53, стр. 19, Москва,
119991 Россия

в) Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,
факультет Химии, ул. Вавилова, 7, Москва, 117312 Россия

Ацилпиразолонаты – гетероциклические аналоги β-дикетонатов, заняли особое положение в координационной химии лантанидов. Эти лиганды предложены для экстракционного разделения РЗЭ, а также в создании эмиссионных материалов, в первую очередь на основе комплексов тербия и диспрозия. Последнее достигается благодаря высокому, по сравнению с распространёнными доступными дикетонатами, значению энергии триплетного уровня лиганда (обычно $>22\ 000\ \text{см}^{-1}$). Интересно, что комплексы других лантанидов, включая Sm^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} часто люминесцируют уже при комнатной температуре, в то время как производные европия либо не демонстрируют люминесценции при комнатной температуре вовсе, либо эффективность ее оказывается невелика.

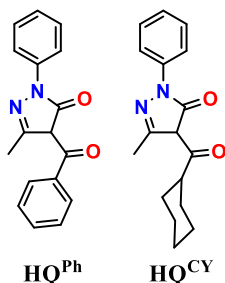


Рисунок 1. Структура лигандов HQ^{Ph} и HQ^{Cy}

В работе синтезированы и исследованы комплексы различных лантанидов с двумя ацилпиразолонатными лигандами, а именно HQ^{Ph} и HQ^{Cy}, содержащими соответственно фенильный и циклогексильный заместитель при карбонильной группе. Изучены трис-комплексы $[\text{LnQ}_3(\text{solv})_{1-2}]$ ($\text{solv} = \text{H}_2\text{O}$, EtOH), тетраакис-кислоты $\text{H}_3\text{O}[\text{LnQ}_4]$ и их серебряные соли, представляющие собой координационные полимеры. Подробное изучение люминесцентных свойств позволило установить особенности ЛМСТ-тушения в комплексах лантанидов и предложить способы увеличения эффективности люминесценции ацилпиразолонататов европия.

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке РФФ в рамках проекта № 23-23-00393.

e-mail: belousov@inorg.chem.msu.ru

ПИРИДИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛЫ КАК СЕНСИБИЛИЗАТОРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНОВ ЛАНТАНИДОВ

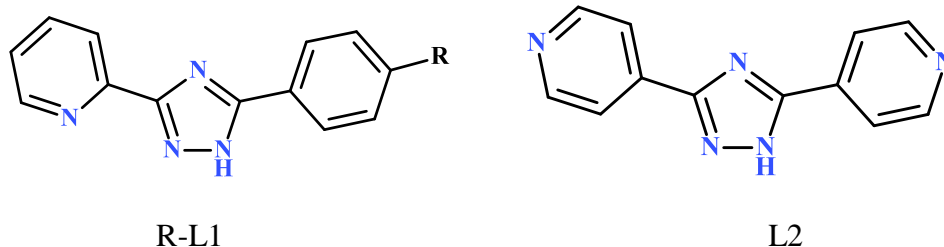
А.Н. Гусев,^a Е.В. Брага,^a М.А. Кискин^b

а) ФГАОУ ВО Крымский федеральный университет имени В.И.Вернадского

б) ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Широкое использование комплексов 4f-металлов в качестве люминофоров в различных областях науки и техники требует оптимизации их фотофизических характеристик, в первую очередь за счет подходящего молекулярного дизайна органических молекул. Большинство люминесцентных координационных соединений лантанидов образовано с участием O-донорных лигандов (β -дикетоны, карбоксилаты, пиразолонаты). В последнее время все больший интерес вызывает возможность получения эффективных люминофоров на азотсодержащих гетероциклах: тетразолов, бензимидазолов и триазолов, для которых значение квантового выхода люминесценции соответствующих комплексов лантанидов превышает 50 %.

В докладе представлен краткий обзор результатов исследований пиридил-1,2,4-триазольных комплексов серии лантанидов (Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III) и Dy(III)) проводившихся в Крымском федеральном университете имени В.И. Вернадского в последние годы, которые направлены на поиск способов повышения эффективности люминесценции соединений 4f-металлов.



Приводятся синтез и результаты исследования комплексов лантанидов с пиридилпиразольными производными (R-L1 и L2) методами PCA, ТГА-ДСК, ИК-спектроскопии и люминесцентной спектроскопии.

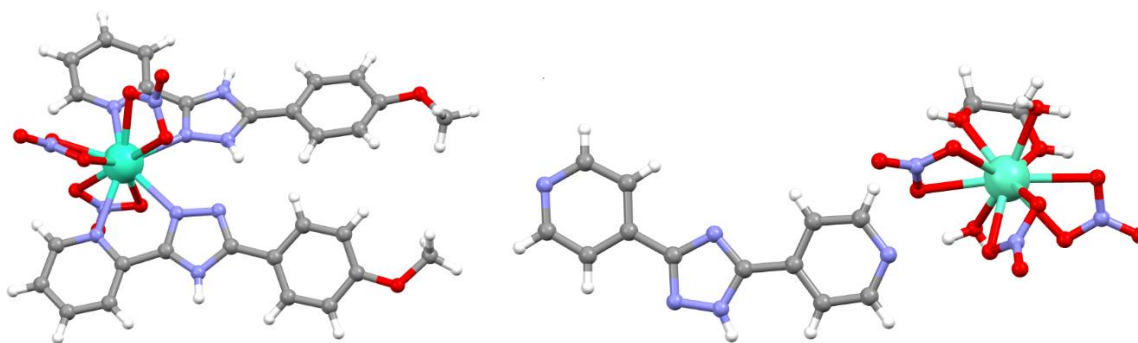
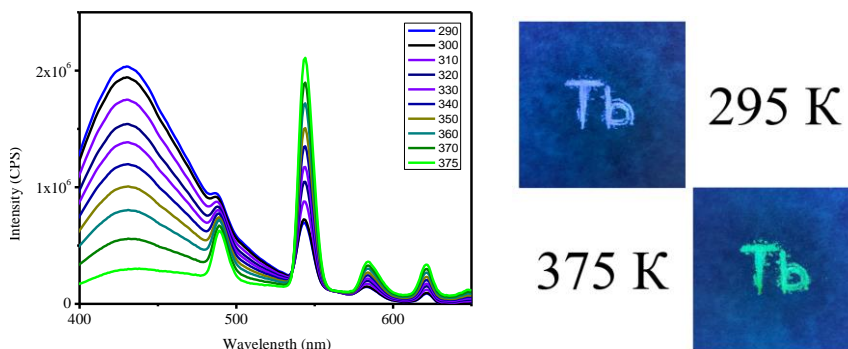


Рисунок 1. Структура комплекса Tb(CH₃O-L1)₂(NO₃)₃ (слева) и Tb(C₂H₆O₂)(H₂O)₂(NO₃)₃·L2·2H₂O (справа)

Для комплексов с серией триазолов L1 наблюдается координация органической молекулы к иону лантанида. Значение энергии триплетного уровня серии триазолов L1 ($23000-24000 \text{ см}^{-1}$) и отсутствие ОН-осцилляторов во внутренней координационной сфере позволяет эффективно сенсibilизировать ионную люминесценцию ионов лантанидов: Tb (QY до 97 %), Eu (QY до 82 %) Dy, (QY до 24 %), Sm (QY до 2 %). Полученные значения эффективности люминесценции для ионов тербия и диспрозия являются максимальными для данных ионов, что позволяет рекомендовать их для практического использования.

Соединения с L2 построены по типу сольватов – прямая координация триазола не происходит. В спектрах возбуждения комплексов Eu и Tb с L2 не регистрируются полосы f-f переходов, что указывает на то, что вся энергия возбуждения полностью поглощается молекулами триазола, однако энергия возбуждения только частично переносится на ион европия и тербия, что приводит к появлению суперпозиции ионной и молекулярной люминесценции в соответствующих комплексах. Наиболее важным оказалось, что спектры люминесценции $\text{Ln}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{L}2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ существенно зависят от температуры. При увеличении температуры от 25 до 100 С наблюдается постепенное уменьшение интенсивности молекулярной люминесценции и увеличение ионной. Визуально это сопровождается изменением цвета люминесценции от синего к зеленому для иона тербия и от синей к красной для иона европия.



В докладе проанализированы возможные механизмы термохромизма синтезированных комплексов.

e-mail: galex0330@gmail.com

СМЕШАННОКАРБОКСИЛАТНЫЕ ПЕНТАФТОРБЕНЗОАТ-БЕНЗОАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНИДОВ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВТОРОГО ТИПА АНИОНА НА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА.

М.А. Шмелев,^a Ю.К. Воронина,^a Е.А. Вараксина,^{a,б} И.В. Тайдаков,^б А.А. Сидоров,^a
И.Л. Еременко^a

а) Институт общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова

б) Физический институт РАН им. П.Н. Лебедева

Соединения лантанидов благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам имеют большие перспективы для использования в качестве функциональных материалов в различных областях: лазеры, системы освещения, электролюминесцентные приборы и диоды, сенсоры, катализ, биомедицинская визуализация, магнитные рефрижераторы и другие. Совмещение в составе комплексов лантанидов нескольких со-лигандов с близкой геометрией может приводить к структурной модификации и улучшению их физико-химических свойств за счет варьирования геометрии координационных полиэдров ионов металла, уменьшению конформационной подвижности, эффективного переноса энергии на центр эмиссии.

Для твердых растворов с несколькими типами лигандов на примере соединений европия(III) показано, что совмещение четырех лигандов-антенн в составе соединения может приводить к пятикратному увеличению значений эффективности люминесценции [1]. Использование четырех анионных лигандов при синтезе соединения самария(III) привело к получению образца с рекордным значением квантового выхода люминесценции для данного иона металла [2]. Упомянутые соединения структурно охарактеризованы не были, что не позволяет в полной мере оценить влияние одновременной координации нескольких типов анионов к иону РЗЭ на строение и физико-химические свойства образующихся соединений.

Сочетание пентафторбензоатных анионов с анионами других ароматических монокарбоновых кислот позволило нам получить несколько примеров смешаннокарбоксилатных комплексов нового типа. Взаимодействие пентафторбензоатов (pfb) и бензоатов (bnz) лантанидов с 1,10-фенантролином (phen) при соотношении $\text{Ln}:\text{phen}:(\text{pfb}+\text{bnz}) = 2:2:6$ в ацетонитриле приводит к кристаллизации твердых растворов $[\text{Ln}_2(\text{phen})_2(\text{pfb})_{4-x}(\text{bnz})_{2+x}]$ (рис. 1, Ln = Eu, Tb, Gd; x = 0,6-2,8). По данным РСА заселенности четырех позиций анионов нецелочисленные и их одновременно занимают пентафторбензоатный и бензоатный анионы, две позиции пентафторбензоатных анионов всегда целочисленные. Перекристаллизация полученного соединения из бензола, толуола, ксилола, хлористого метилена, метанола приводит к формированию только смешаннокарбоксилатных соединений $[\text{Ln}_2(\text{phen})_2(\text{pfb})_4(\text{bnz})_2] \cdot 4\text{solv}$ с целочисленными заселенностями всех позиций. При этом определяющим структурообразующим фактором в синтезированных соединениях является стабилизация молекул за счет ряда нековалентных взаимодействий между пентафторфенильными и фенильными заместителями (π - π , C-F- π , C-H-F, F- π и другие).

Для твердого раствора наблюдается значительное повышение общих квантовых выходов до 78% и времен жизни люминесценции по сравнению с аналогичными бензоатным и пентафторбензоатным комплексами.

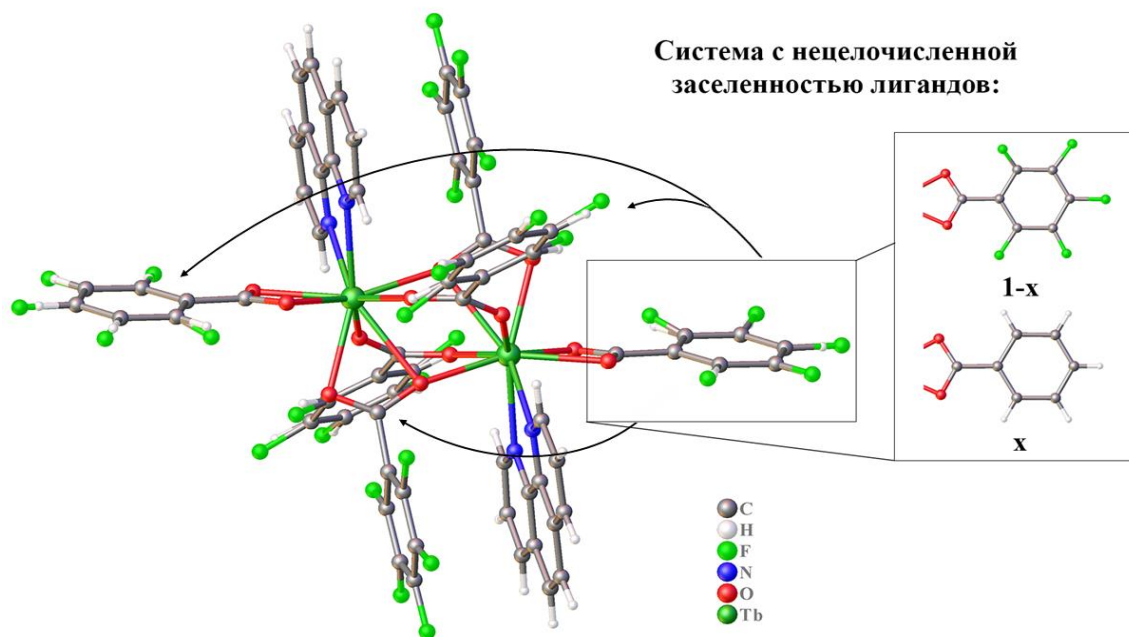


Рис. 1 Строение смешаннокарбоксилатного комплекса $[\text{Ln}_2(\text{phen})_2(\text{pfb})_{4-x}(\text{bnz})_{2+x}]$. Показаны позиции пентафторбензоатных и бензоатных анионов, имеющих нецелочисленные заселенности

[1] Anderson I. S. Silva et al // RSC Adv., **2016**,6, 90934-90943

[2] Lizandra L. L. S. Melo et al // Inorg. Chem. **2019**, 58, 5, 3265–3270

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект номер 22-73-10192)

e-mail: shmelevma@yandex.ru

Высоколюминесцентные лантанидные металл-органические каркасы с перестраиваемым цветом для наномолярного обнаружения железа(III), офлоксацина и госсипола и применения в защите от подделки

Сяолинь Юй,^{a,б} А.С. Потапов,^{a,б} В.П. Федин^{a,б}

а) Новосибирский национальный исследовательский государственный университет

б) Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Соединения $[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HL})]$ (НИС-1-Tb) и $[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HL})]$ (НИС-1-Eu) были получены с высоким выходом по реакции нитратов лантанидов и тетракарбоновой кислоты (5,5'-(пиридин-2,6-диил-бис(окси))диизофталева кислота) в смеси растворителей вода-ацетонитрил в условиях сольвотермального синтеза при 120 °С.

Рентгеноструктурный анализ показал, что НИС-1-Tb и НИС-1-Eu изоструктурны и кристаллизуются в триклинной сингонии, пространственная группа P-1. Асимметричная единица состоит из катиона Ln^{3+} , аниона $(\text{HL})^{3-}$ и трех координированных молекул воды. Лиганды поочередно связаны с ионами тербия, образуя двумерный слой. Примечательно, что между этими слоями отсутствуют такие взаимодействия, как π - π взаимодействия или водородные связи (рис. 1).

В спектрах люминесценции НИС-1-Tb и НИС-1-Eu наблюдаются характерные пики эмиссии катионов Tb^{3+} и Eu^{3+} с временами жизни люминесценции 0.79 мс и 0.27 мс, соответственно. Примечательно, что НИС-1-Tb продемонстрировал очень высокий квантовый выход фотолюминесценции, 93 %, в то же время, для НИС-1-Eu квантовый выход составил всего 3 % ($\lambda_{\text{ex}} = 300$ нм).

Учитывая высокую стабильность в воде и высокий квантовый выход НИС-1-Tb, этот МОКП был исследован в качестве люминесцентного сенсора для трех типов вредных веществ в воде – катионов металлов, антибиотиков и госсипола.

Результаты экспериментов по тушению люминесценции ионами железа показывают, что НИС-1-Tb является высокоселективным для ионов железа и обнаружению не мешают другие ионы. Предел обнаружения железа для НИС-1-Tb составил 8.6 нмоль/л. Время отклика с полным тушением люминесценции составляет не более 45 секунд. Следует отметить, что для обнаружения железа(III) был получен самый низкий среди известных МОКП предел обнаружения (рис. 2 а-с).

НИС-1-Tb имеет уникальную селективность люминесцентного отклика на антибиотик офлоксацин (OFX), в том числе по сравнению с антибиотиками той же

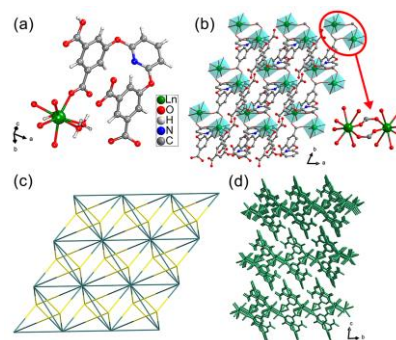


Рис. 1. (а) Асимметричная единица НИС-1-Ln. (б) Двумерный слой НИС-1-Ln. (с) Схематическое изображение топологии слоев НИС-1-Ln (цветовой код: Ln^{3+} – зеленый; $(\text{HL})^{3-}$ – желтый). (d) Упаковка слоев НИС-1-Ln.

группы ципрофлоксацином (CIP) и норфлоксацином (NOR). Предел обнаружения OFX составил 3.9 нмоль/л, время отклика с полным тушением люминесценции – не более 35 секунд (рис. 2 d-f). Поскольку OFX часто требуется определять в биологических жидкостях, мы смоделировали состав плазмы крови человека и мочи и провели эксперименты по тушению люминесценции. Результаты показали, что добавление малых количеств OFX к типичным компонентам плазмы крови и мочи вызывает одинаковую степень тушения. Следует отметить, что НПС-1-Тб является первым примером МОКП, сочетающим низкий предел обнаружения и высокую селективность по отношению к OFX.

Результаты экспериментов по титрованию госсипола в воде показали наличие зависимости интенсивности люминесценции НПС-1-Тб от концентрации госсипола при очень низких концентрациях. Предел обнаружения составил 2.3 нмоль/л, время отклика с полным тушением люминесценции составляет около 90 секунд. Типичные компоненты плазмы крови и мочи не влияют на обнаружение госсипола с помощью НПС-1-Тб. Кроме того, НПС-1-Тб по пределу обнаружения госсипола уступает только описанному нами ранее НПС-2-Тб, но имеет значительно более короткое время отклика (рис. 2 g-i).

Кроме того, используя дальнейшие преимущества этого стабильного соединения, на его основе мы приготовили наполнитель, который можно использовать для нанесения антиконтрафактных надписей, и разработали новую схему защиты от подделок QR-кодов.

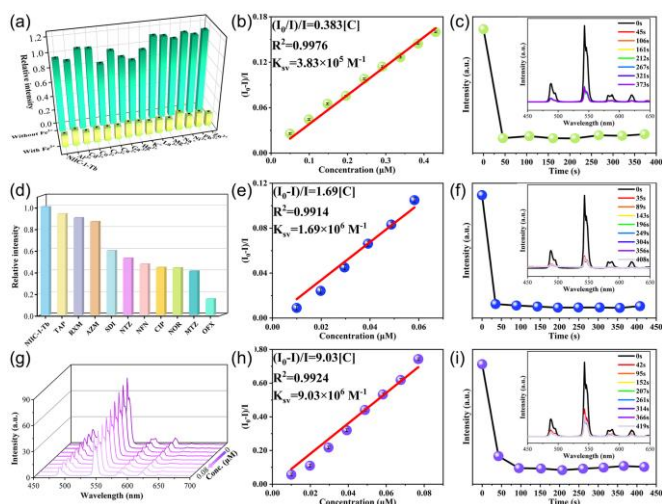


Рис. 2. (a) Относительная интенсивность люминесценции НПС-1-Тб при 543 нм в присутствии различных катионов металлов с добавлением и без добавления Fe^{3+} ; (b) график Штерна-Фольмера для определения Fe^{3+} ; (c) зависимость интенсивности люминесценции от времени и спектры люминесценции суспензии НПС-1-Тб, снятые через различное время после добавления Fe^{3+} (вставка). (d) Относительная интенсивность люминесценции НПС-1-Тб при 543 нм в растворах антибиотиков; (e) график Штерна-Фольмера НПС-1-Тб для определения OFX; (f) зависимость интенсивности люминесценции от времени и спектры люминесценции суспензии НПС-1-Тб, снятые через различное время после добавления OFX (вставка). (g) Спектры люминесценции НПС-1-Тб в воде при различных концентрациях госсипола; (h) график Штерна-Фольмера для определения госсипола. (i) зависимость интенсивности люминесценции от времени и спектры люминесценции суспензии НПС-1-Тб, снятые через различное время после добавления госсипола.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-43-00017.)
e-mail: yuxiaolin@mail.ru

Биологически активные гомо- и гетерометаллические комплексы лантаноидов как потенциальные агенты для биовизуализации

М. А. Уварова, И. А. Луценко, И. Л. Еременко

^a Институт Общей и Неорганической химии им. Н.С. Курнакова, г. Москва, Россия

Координационные соединения редкоземельных металлов обладают уникальными оптическими свойствами, которые усиливаются при введении ароматических лигандов. Кроме того в последние годы возрос интерес к комплексам лантаноидов с точки зрения использования их как перспективных агентов для биовизуализации. Получение соединений, которые одновременно проявляют биологическую активность и могут люминесцировать в живых системах, может позволить использовать их для терапии с возможностью мониторинга локализации вещества. В данной работе представлены синтетические подходы к получению гомо- и гетерометаллических комплексов лантаноидов с анионами карбоновых кислот и 1,10-фенантролином (Phen), и изучение их антипролиферативных и оптических свойств. При взаимодействии ацетатов редкоземельных металлов с 3-фуранкарбоновой (Hfur), тиофенкарбоновой (Htph) или 5-нитрофуранкарбоновой (Hnfur) кислотой в ацетонитриле с последующим добавлением Phen получены биядерные комплексы $[\text{Phen}_2\text{Ln}_2(\text{fur})_4(\text{OAc})_2]$, $[\text{Phen}_2\text{Ln}_2(\text{tph})_4(\text{OAc})_2]$ и $[\text{Phen}_2\text{Ln}_2(\text{nfur})_6]$ (Ln = Eu(III), Tb(III), Gd(III), Sm(III)). В реакции комплексов $[\text{PhenZnX}_2]$ (X=CF₃SO₃⁻, CF₃COO⁻) с полимерными карбоксилатами $[\text{Gd}(\text{fur})_3]_n$ и $[\text{Eu}(\text{piv})_3]_n$ образуются четырехъядерные комплексы $[\text{Phen}_2\text{Zn}_2\text{Eu}_2(\text{piv})_8(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]$ и $[\text{Phen}_2\text{Zn}_2\text{Gd}_2(\text{fur})_8(\text{OOC}\text{CF}_3)_2]$ (рис.1).

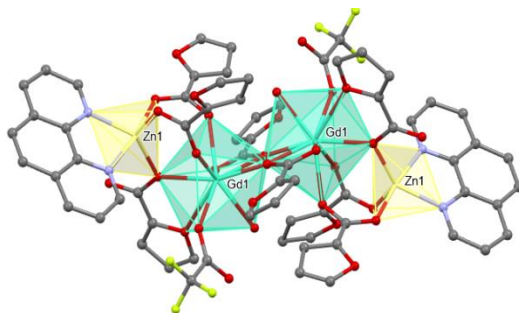


Рис.1.Строение комплекса $[\text{Phen}_2\text{Zn}_2\text{Gd}_2(\text{fur})_8(\text{OOC}\text{CF}_3)_2]$.

Исследование биологической активности полученных соединений показало высокую биоэффективность *in vitro* против непатогенного микобактериального штамма *Mycobacterium smegmatis*, и патогенного *M. Tuberculosis*, сопоставимую с противотуберкулезными препаратами рифампицином и изониазидом. Изучение антипролиферативных свойств комплексов *in vitro* на клеточных линиях рака яичников SKOV3 и здоровых фибробластах показало высокую селективность комплексов. Полученные комплексы проявляют выраженные люминесцентные свойства, что позволяет рассматривать их как потенциальных агентов для биовизуализации.

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке РФФ Грант 24-23-00188

e-mail: yak-marin@mail.ru

НОВЫЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ИТТРИЯ И ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ *d* БЛОКА КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫЕ АГЕНТЫ

А.В. Гавриков,^a А.А. Лушникова,^b О.Г. Ковтун,^b Н.А. Короткова^b

a) ИОНХ РАН, Москва

б) ФГБУ «НМИЦ онкологии им. Н.Н. Блохина» Минздрава России, Москва

Разработка методов адекватной терапии злокачественных опухолей является одной из важнейших направлений современной медицины. Ключевыми проблемами этой области являются возможность формирования у опухолевых клеток резистентности по отношению к используемым химиотерапевтическим препаратам, а также недостаточно избирательная цитотоксичность химиотерапевтических препаратов, вызывающая интоксикацию организма при их использовании. Одним из наиболее перспективных подходов к решению этих проблем является сравнительное изучение противоопухолевой активности координационных соединений. Актуальность этого подхода определяется возможностью направленной модификации состава, строения а, значит, и свойств комплексов, в том числе, их физиологической активности.

В докладе представлены результаты сравнительного изучения противоопухолевой активности новых гетерометаллических комплексов $[M(\text{Вру})_3][\text{Y}(\text{NO}_3)_5]$, где $M = \text{Co}^{2+}$ (1), Ni^{2+} (2), Zn^{2+} (3), $\text{Вру} = 2,2'$ -бипиридил (рис. 1а), и $[M(\text{Phen})_3][\text{Y}(\text{NO}_3)_5]$ (рис. 1б), где $M = \text{Co}^{2+}$ (4), Ni^{2+} (5), Zn^{2+} (6), $\text{Phen} = 1,10$ -фенантролин. Разработаны методики получения 1-6 в виде практически однофазных образцов, не содержащих кристаллизационных или адсорбированных молекул токсичных органических растворителей. Методами ^1H ЯМР спектроскопии, ионометрии и ионной хроматографии изучены формы, в которых полученные комплексы присутствуют в разбавленных водных растворах. Показано, что в этих условиях происходит полная диссоциация анионов $[\text{Y}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$ с образованием свободных NO_3^- и октааквакомплексов $[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$, тогда как катионы $[M(\text{Вру})_3]^{2+}$ и $[M(\text{Phen})_3]^{2+}$ практически не подвергаются диссоциации.

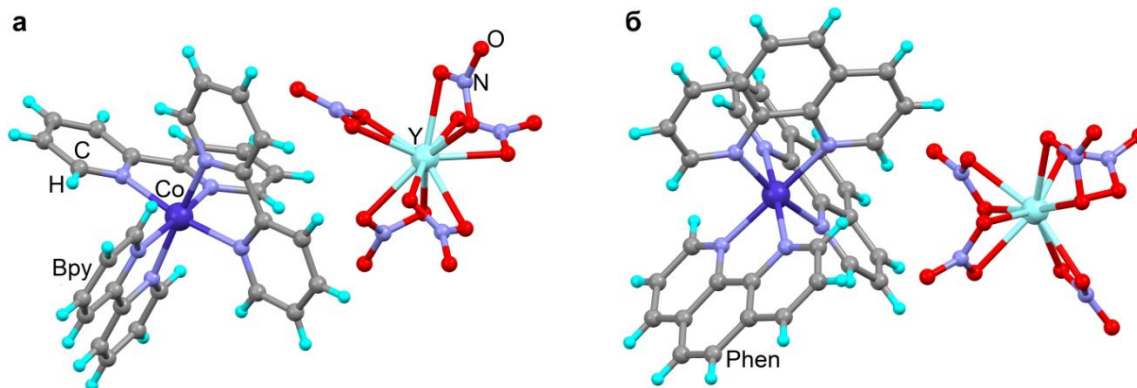


Рис. 1. Молекулярная структура комплексов $[M(\text{Вру})_3][\text{Y}(\text{NO}_3)_5]$ (а) и $[M(\text{Phen})_3][\text{Y}(\text{NO}_3)_5]$ (б) на примере соединений 1 и 4.

Цитотоксичность полученных комплексов в водных растворах (0,5-4 мкг/мл) изучена *in vitro* на линиях опухолевых клеток – глиобластомы (*T87G*), рака почки (*Pnchl-KK*), сублинии туморогенных клеток молочной железы *HBL-100* и резистентной к доксорубину сублинии *HBL-100/Dox*, а также меланомы кожи / *Mel IS* – а также на линии физиологически нормальных клеток фибробластов кожи человека / *PBK*. Полученные результаты (рис. 2) свидетельствуют, что Со- и Zn-содержащие комплексы (1, 2, 4, 6), в отличие от комплексов Ni (2, 5) демонстрируют достаточно высокую и избирательную цитотоксичность, в том числе относительно доксорубин-резистентной сублинии *HBL-100/Dox*. полученные результаты свидетельствуют о перспективности изучения активности этих комплексов *in vivo*.

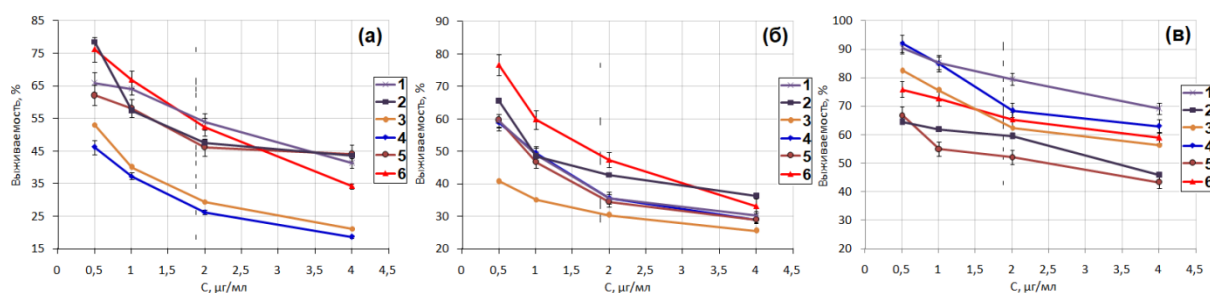


Рис. 2. Выживаемость клеток меланомы кожи / *Mel IS* (а), сублинии туморогенных клеток молочной железы, резистентной к доксорубину / *HBL-100/Dox* (б) и нормальных клеток – фибробластов / *PBK* (в) после инкубации с комплексами 1-6 в течение 3 суток.

Результаты подробного изучения механизма гибели опухолевых клеток под действием изученных комплексов свидетельствуют о преобладающем вкладе в этот процесс механизма апоптоза. Существенно меньший вклад вносит механизм аутофагии.

Компьютерное моделирование взаимодействий компонентов, присутствующих в разбавленных водных растворах комплексов, с белками-мишенями, гиперэкспрессированными в опухолевых клетках, подтверждает возможность таких взаимодействий и косвенно свидетельствует об их вкладе в высокую и избирательную цитотоксичность комплексов.

Стоит особо отметить, что в известных исследованиях противоопухолевой комплексов Y^{3+} не уделено должного внимания подтверждению фазовой чистоты полученных образцов, либо вовсе отсутствуют однозначные данные о строении изучаемых комплексов. Это позволяет утверждать, что комплексы 1-6, судя по всему, являются первыми примерами Y-содержащих комплексов, для которых получены надежные и однозначные данные по противоопухолевой активности.

Благодарности: исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ, грант 23-23-00601.

e-mail: penguin1990@yandex.ru.

Структурное разнообразие, изомерия и взаимопревращения полиядерных комплексов лантаноидов с плоским редокс-активным o-хиноновым лигандом

Н.А. Пушкаревский,^a Д.К. Сеница,^a Т.С. Сухих,^a С.Н. Конченко^a

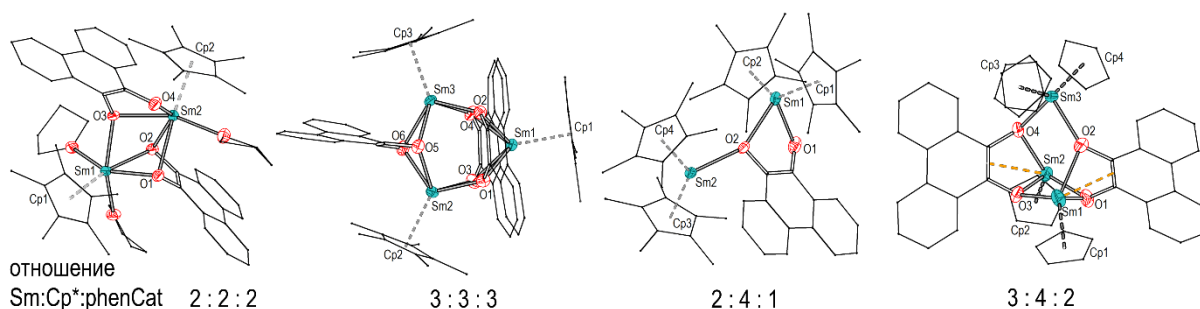
a) Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Диоксоленовые лиганды (производные o-хинонов, Q) являются излюбленными и хорошо изученными редокс-активными системами в химии p- и d-элементов, но комплексы лантаноидов (Ln) с ними исследованы крайне ограниченно. Большинство таких соединений Ln содержат диоксоленовый фрагмент в катехолатной (Cat²⁻) форме в составе специально сконструированных полидентатных лигандов, как правило, оснований Шиффа. Для o-хинонов, не содержащих дополнительных донорных заместителей, известно несколько серий моно- и биядерных комплексов [1], а также отдельные примеры комплексов большей нуклеарности. Наиболее исследованы для катионов Ln комплексы (a) с незамещенным o-бензохиноном и (б) с 3,5- или 3,6-ди-*m*-бутил-замещенными o-хинонами. Объемные группы ^tBu в последних увеличивают растворимость молекулярных комплексов и могут способствовать образованию олигодерных (не полимерных) форм, из-за стерического взаимодействия лигандов.

Ранее мы показали, что катехолатные комплексы Sm, Eu, Yb с 3,6-ди-*m*-бутил-*o*-бензохиноновым лигандом (3,6-Q) могут быть легко получены при восстановлении хинона лантаноценами [LnCp*₂(thf)₂] (Cp* = η⁵-C₅Me₅, thf = тетрагидрофуран). При этом образуются относительно низкоядерные комплексы, [(LnCp*)₂(3,6-Cat)]₂ (для Sm, Yb) и [EuCp*{Eu(thf)}₂(3,6-Cat)₃], чему способствует частичное покрытие координационной сферы объемным лигандом Cp*⁻ [2]. В работе коллег показано, что использование изомерного лиганда 3,5-Cat²⁻ в отсутствие объемных дополняющих лигандов приводит к 3- и 4-ядерным комплексам [3]. В текущей работе мы рассматриваем 9,10-фенантренхинон (phenQ) как более «плоскую» альтернативу 3,6-Q. Оба этих хинона практически одинаковы по размерам в плоскости хинонового цикла, но phenQ примерно в два раза менее протяженный в поперечном направлении.

Реакция phenQ с самароценом приводит к большому разнообразию продуктов, в зависимости от стехиометрии и условий проведения процесса [4]. На первой стадии происходит восстановление хинона до семихинолятной формы за счет катиона самария (phenQ → phenSQ⁻, Sm²⁺ → Sm³⁺), а затем реализуется два возможных варианта. При недостатке самароцена семихинолят восстанавливается до катехолата (phenSQ⁻ → phenCat²⁻) за счет пентаметилциклопентадиенидного лиганда (Cp*⁻ → Cp*[•] → 0,5 Cp*₂). При избытке самароцена с этим процессом конкурирует восстановление за счет еще одного эквивалента самария(II). Таким образом, могут образовываться промежуточные формы {SmCp*(phenCat)}, которые, в зависимости от условий, стабилизируются в виде 2-, 3- или 4-ядерных комплексов [(SmCp*)₂(phenCat)₂(thf)₃] и [SmCp*(phenCat)]_n (n = 3, 4), отличающихся наличием сольватного растворителя, степенью олигомеризации или геометрией лигандного окружения. Восстановление только за счет самария(II) приводит к бис-самароценовому комплексу [(SmCp*₂)₂(μ-phenCat)]. Определенные

условия способствуют формированию смешанновалентного комплекса ($2\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$), $[\text{Sm}_3\text{Cp}^*_4(\text{phenCat})_2]$, который образуется в виде двух стабильных геометрических изомеров, отличающихся взаимным расположением и координацией плоских лигандов. В системе также подтверждено образование фрагмента $\{(\text{SmCp}^*_2)(\text{SmCp}^*)(\text{phenCat})_2\}^-$, способного играть роль бидентатного O,O-донорного лиганда (L^-) в 5-ядерных комплексах $[\text{SmL}_2]$ и $[\text{KL}_2]^-$, а также образующего комплексную соль $[\text{SmCp}^*_2][L]$. Структуры некоторых из этих комплексов приведены на рисунке. Реакции phenQ с европocenом и иттербоценom показывают как сходство с самароценom, так и различия, обусловленные разными размерами катионов и редокс-потенциалами $\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+}$.



Сравнение структур и реакционной способности комплексов с лигандами phenCat^{2-} и $3,6\text{-Cat}^{2-}$ позволяет сделать вывод о критическом значении плоского хинонового цикла для образования полиядерных комплексов и структурных изомеров, стабилизированных за счет π -стекинговых взаимодействий между лигандами.

[1] G. E. Freeman, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1410 (doi: 10.1021/ic00203a029); A. Caneschi, A. Dei, D. Gatteschi, L. Sorace, K. Vostrikova, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 246 (doi: 10.1002/(sici)1521-3773(20000103)39:1<246::aid-anie246>3.0.co;2-b); F. Pointillart, S. Klementieva, V. Kuropatov, Y. Le Gal, S. Golhen, O. Cador, V. Cherkasov, L. Ouahab, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 714 (doi: 10.1039/c1cc16314k); G. V. Romanenko, S. V. Fokin, G. A. Letyagin, A. S. Bogomyakov, V. I. Ovcharenko, *J. Struct. Chem.* **2019**, *60*, 1091 (doi: 10.1134/s0022476619070102).

[2] N. A. Pushkarevsky, M. A. Ogienko, A. I. Smolentsev, I. N. Novozhilov, A. Witt, M. M. Khusniyarov, V. K. Cherkasov, S. N. Konchenko, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 1269 (doi: 10.1039/c5dt03573b).

[3] D. M. Kuzyaev, D. L. Vorozhtsov, N. O. Druzhkov, M. A. Lopatin, E. V. Baranov, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, G. A. Abakumov, M. N. Bochkarev, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *698*, 35 (doi: 10.1016/j.jorganchem.2011.10.015).

[4] D. K. Sinitsa, T. S. Sukhikh, S. N. Konchenko, N. A. Pushkarevsky, *Organometallics*, **2024**, ASAP (doi: 10.1021/acs.organomet.3c00427).

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00983, <https://rscf.ru/project/22-23-00983/>. Авторы благодарят Минобрнауки РФ за поддержку ЦКП ИНХ СО РАН.

e-mail: nikolay@niic.nsc.ru

КОМПЛЕКСЫ ТЕРБИЯ(III) С ЗАМЕЩЕННЫМИ МАЛОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ: СИНТЕЗ И УПРАВЛЕНИЕ СТРУКТУРОЙ

Н.В. Гоголева, П.Ю. Хапаева, М.А. Шмелев, М.А. Кискин, И.Л. Еременко

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, Россия, г. Москва, Ленинский просп. 31.

Было показано, что на строение комплексов 3d-элементов с анионами замещенных малоновых кислот можно влиять как изменением природы заместителя карбоксилата, так и варьированием вводимого гетерометалла [1]. С другой стороны, на физико-химические свойства соединения, например, магнитное поведение, может оказывать влияние не только его структура и состав, но и искажение геометрии полиэдров металлов [2].

При взаимодействии нитрата тербия(III) с калиевой солью замещенной малоновой кислоты (K_2mal) в воде кристаллизовались слоистые $\{Ln_2(mal)_3(H_2O)_x\}_n$, ($x = 4-7$) (для 1,1-циклобутандикарбоновой (cbdc), этилмалоновой кислот) или цепочечный $[Ln_2(mal)_4(H_2O)_2]_n$, (для диэтилмалоновой кислоты) полимеры. В полимерных малонатах металлоцентры образуют по одному или два шестичленных хелатных цикла с mal^{2-} и связаны в цепь или слой за счет их хелатно-мостиковой координации, расстояние $Tb \cdots Tb$ составляет 4.1–4.5 Å.

Введение в координационную сферу тербия(III) N-донорного лиганда 1,10-фенантролина (phen) или пиразофанантролина (pzphen) при добавлении в реакционную смесь его четырехкратного избытка позволяет получать комплексы либо молекулярного строения, либо полимеры с увеличенным до 6.2–6.8 Å расстоянием металл-металл. В комплексе $[Tb_2(cbdc)_2(pzphen)_2(H_2O)_6] \cdot 9(H_2O) \cdot 3(pzphen) \cdot 2(NO_3)$ металлоцентры связаны двумя хелатно-мостиковыми анионами cbdc, структура стабилизирована наличием дополнительных молекул pzphen в кристалле ($Tb \cdots Tb$ 5.457(7) Å). Использование циклопропан-1,1-дикарбоновой и диметилмалоновой кислот в реакции $Tb(NO_3)_3$ с phen позволяет закристаллизовать полимеры $[Tb_2(phen)_2(cpdc)_3(H_2O)_3]_n \cdot 5n(H_2O)$ и $[Tb(Me_2mal)(phen)_2(H_2O)_2]_n \cdot n(NO_3)$ (**1**, рис. 1а). В диметилмалонате металлоцентры связаны только мостиковыми Me_2mal , а в циклопропан-1,1-дикарбоксилате – хелатно-мостиковыми в димерные фрагменты, расстояние $Tb \cdots Tb$ при этом уменьшается с 6.863(3) Å до 6.047(2) Å. В случае диметилмалоновой кислоты при использовании ацетата тербия(III) в качестве исходного возможно также получить тетраядерный молекулярный комплекс $[Tb_4(Me_2mal)_6(phen)_4] \cdot 2phen \cdot 16(H_2O)$ (**2**, рис. 1б), в котором металлоцентры, координируя атомы O двух хелатно-мостиковых Me_2mal , образуют димеры, которые связаны между собой двумя мостиковыми карбоксилат-анионами. Кристаллическая структура, подобно pzphen аналогу, стабилизирована π - π -взаимодействиями между координированными и сольватными молекулами phen, а расстояние $Tb \cdots Tb$ составляет 4.029(1) Å.

В докладе обсуждаются структурные особенности соединений по данным монокристалльного РСА и возможные перспективы применения.

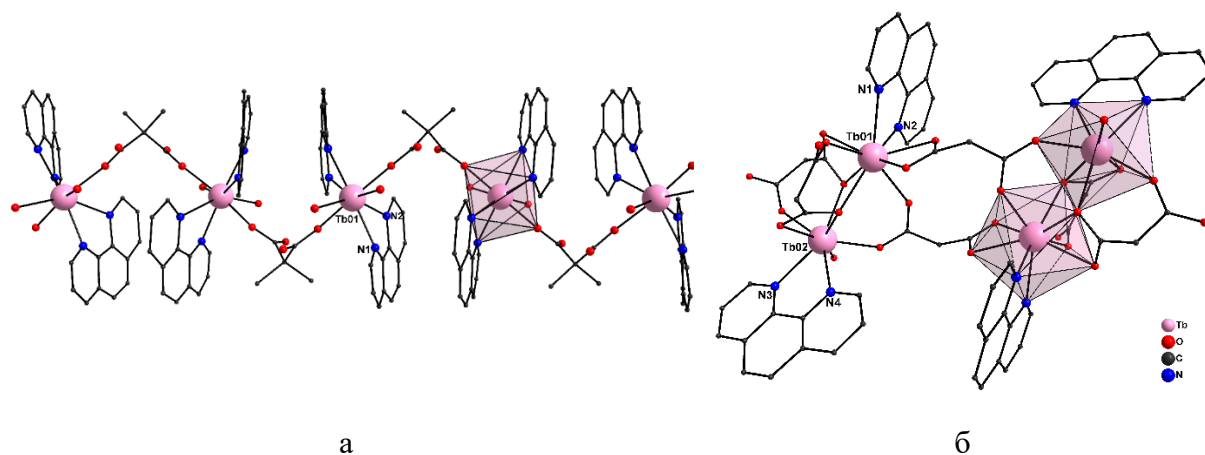


Рис. 1. Строение комплексов **1** (а) и **2** (б) (заместители малоновой кислоты (**2**), сольватные молекулы и атомы водорода не показаны)

[1] Е.С. Бажина, Н.В. Гоголева, Е.Н. Зорина-Тихонова [et al.], Журн. Структ. Хим., 2018, 893.

[2] A. Venabbas, Acta Cryst. Sect. B, 2006, 9.

Благодарности: Работа поддержана Российским научным фондом (проект №19-73-10181-П).

e-mail: gogolevanv@inbox.ru.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЛАНТАНОИДОВ ИЗ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

А.В. Руднев, М.Р. Эренбург, Е.Б. Молодкина

*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, РФ, 119071,
г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4*

Преимущество электрохимического подхода к выделению лантаноидов и получению материалов на их основе состоит в простоте и использовании легко обслуживаемого оборудования. Структуру, состав и свойства получаемых осадков можно регулировать путем изменения состава раствора и условий осаждения. Традиционный метод – осаждение лантаноидов из расплавов оксидов или солей – обладает существенными недостатками, такими как высокое энергопотребление ($T > 500^\circ\text{C}$) и значительная коррозионная активность компонентов расплава. В то же время, высокая реакционная способность лантаноидов не позволяет эффективно осаждать их электрохимически из водных растворов. Поэтому использование органических ионных систем, таких как ионные жидкости (ИЖ), весьма перспективно. Интерес к ИЖ обусловлен уникальными физико-химическими свойствами: нелетучесть, термостойкость, высокая ионная проводимость, электрохимическая стабильность, хорошая растворимость солей металлов, возможность корректировки свойств посредством комбинирования и функционализации компонентов. Несмотря на растущий интерес к электроосаждению из ИЖ фундаментальные и прикладные исследования по электрохимическому осаждению лантаноидов и в особенности сплавов на основе лантаноидов находятся на начальной стадии. Поэтому как прикладные, так и фундаментальные вопросы, связанные с особенностями и механизмом зарождения и роста осадков, остаются открытыми. Недавно было продемонстрировано ускоренное (индуцированное) электрохимическое соосаждение лантаноидов вместе с переходными металлами (ПМ) из ИЖ с дицианамидным анионом ([DCA]) на примере Nd-Fe, Sm-Co, La-Ni [1-4]. При этом было показано, что электровосстановление ПМ (имеющего больший стандартный электрохимический потенциал, чем лантаноид) приводит к ускоренному соосаждению лантаноида, сильно сдвигая потенциал его осаждения в положительную сторону. Согласно модели, предложенной в [3], ион ПМ(II) восстанавливается до интермедиата ПМ* в переходном состоянии, который, в свою очередь, катализирует восстановление лантаноид(III) до лантаноид(0).

Для получения более полного представления о механизме индуцированного соосаждения Ln в нашей работе были исследованы следующие факторы, влияющие на данный процесс: (i) природа лантаноида и второго металла [5, 6], (ii) состав ИЖ и (iii) концентрация воды в растворе. Кроме того, соосаждение лантаноид-ПМ было также изучено в ионных системах на основе нейтральных органических лигандов на примере соосаждения La и Co в триметилфосфате. Установлено, что в этих растворах электроосаждение La также ускоряется при совместном осаждении La с Co [7]. Исследования проведены с использованием классических электрохимических методов,

сканирующей атомно-силовой и электронной микроскопии и рентгеновских методов для выявления элементного состава и химического состояния элементов в осадках.

Полученные результаты демонстрируют, что лантаноиды могут соосаждаться с ПМ (Fe, Co, Ni) при потенциалах близких к потенциалам осаждения соответствующих ПМ. Такой подход существенно облегчает задачу электроосаждения лантаноидов и открывает дополнительные возможности для формирования новых лантаноид-содержащих материалов с помощью электрохимических методов.

1. Molodkina E. B., Ehrenburg M. R., Arkhipushkin I. A., Rudnev A. V. Interfacial effects in the electro(co)deposition of Nd, Fe, and Nd-Fe from an ionic liquid with controlled amount of water // *Electrochimica Acta*. – 2021. – V. 398. – pp. 139342.
2. Molodkina E. B., Ehrenburg M. R., Rudnev A. V. Electrochemical Codeposition of Sm and Co in a Dicyanamide Ionic Liquid // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2022. – V. 58, № 12. – pp. 1083-1093.
3. Xu X., Sturm S., Zavasnik J., Rozman K. Z. Electrodeposition of a Rare-Earth Iron Alloy from an Ionic-Liquid Electrolyte // *ChemElectroChem*. – 2019. – V. 6, № 11. – pp. 2860-2869.
4. Gao M. Y., Yang C., Zhang Q. B., Zeng J. R., Li X. T., Hua Y. X., Xu C. Y., Li Y. Electrochemical Preparation of Ni-La Alloy Films from N-butyl-N-Methyl Pyrrolidinium Dicyanamide Ionic Liquid as Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2017. – V. 164, № 12. – pp. D778-D784.
5. Molodkina E. B., Ehrenburg M. R., Filippov V. L., Shapagin A. V., Rudnev A. V. Electrochemical codeposition of La and Fe-group metals in a dicyanamide ionic liquid // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2023. – V. 950. – pp. 117854.
6. Molodkina E. B., Ehrenburg M. R., Rudnev A. V. Electrochemical (co)reduction of Ce(III) and Fe(II) ions in a dicyanamide ionic liquid // *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. – 2023. – V. 12, № 4. – pp. 1733-1750.
7. Зайцев О. И., Черпаха А. В., Эренбург М. Р., Филиппов В. Л., Руднев А. В. Электрохимическое (со)осаждение лантана и кобальта из растворов на основе триметилфосфата // *Практика противокоррозионной защиты*. – 2023. – V. 28, № 4. – pp. 40-48.

Благодарности: (Times New Roman, 10) Исследование частично выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-2300819, <https://rscf.ru/project/22-23-00819/>, а также поддержано Министерством науки и высшего образования Российской Федерации. Мы благодарим А.В. Шапагина за СЭМ/ЭДРС измерения, Ю.О. Кудряшова за кулонометрическое титрование по методу Карла Фишера.

e-mail: rudnev@phychе.ac.ru

КОМПЛЕКСЫ РЗЭ С АЦЕНАФТЕН-1,2-ДИИМИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

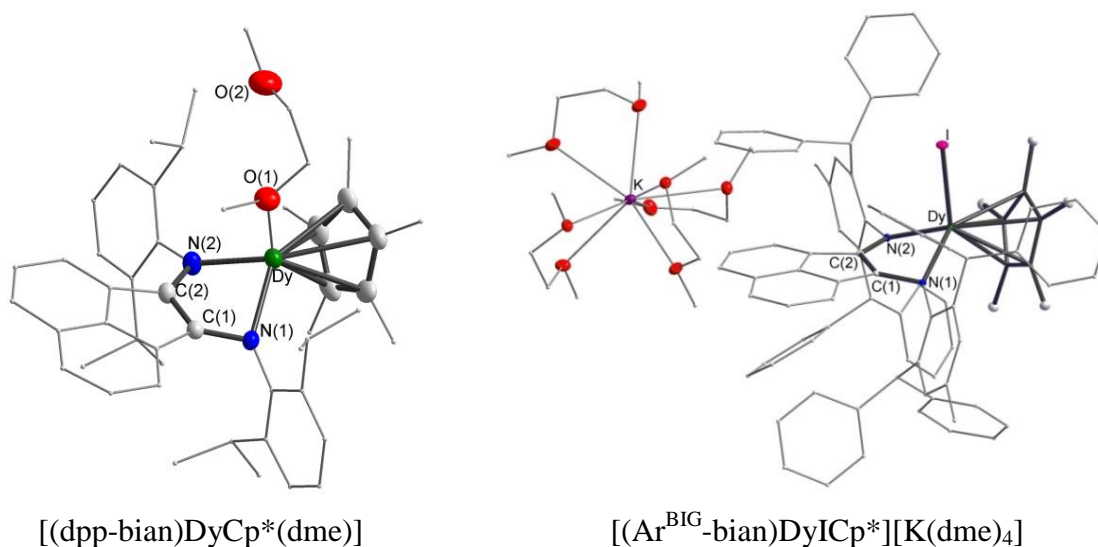
Д.А. Лукина, А.А. Скатова, И.Л. Федюшкин

Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН,

Нижний Новгород, РФ.

Комбинация свойств редокс-активных лантаноидов и редокс-активных лигандов, в частности, аценафтен-1,2-дииминов, позволяет конструировать молекулярные системы необычного строения, такие как сэндвичевые структуры с полианионными лигандами,¹ координационные полимеры,² низкокоординационные соединения,³ гетеробиметаллические структуры, а также металлокомплексы, в которых реализуются редокс-изомерные превращения^{4,5}. Такие производные демонстрируют интересные спектральные, магнитные и химические свойства.

В данном докладе сообщается о синтезе и строении комплексов тулия, иттербия и диспрозия, содержащих два редокс-активных лиганда – 2,2'-бипиридилный и аценафтен-1,2-дииминовый (dpp-bian или Ar^{BIG}-bian) (dpp-bian = 1,2-бис[(2,6-диизопропил-фенил)имино]аценафтен; Ar^{BIG}-bian = 1,2-бис[(2,6-добензгидрил-4-метилфенил)имино]аценафтен) в различных состояниях восстановления, а также циклопентаденильных комплексов на основе dpp-bian и Ar^{BIG}-bian лигандов мономерного, полимерного и ate-строения (Рис. 1). Полученные производные лантаноидов охарактеризованы методами ИК- и УФ-спектроскопии, а также элементным анализом. Молекулярные структуры комплексов установлены методом РСА.



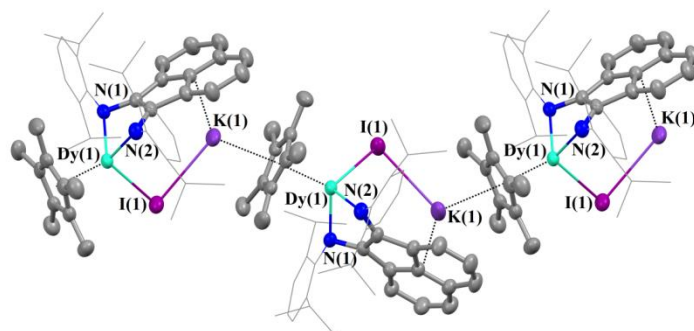


Рис. 1. Молекулярные структуры циклопентадиенильных комплексов диспрозия с dpp-bian и Ar^{BIG} -bian лигандами.

Список используемой литературы:

1. I. L. Fedushkin, D. A. Lukina, A. A. Skatova, A. N. Lukoyanov, A. V. Cherkasov, *Chem. Commun.*, **2018**, 54, 12950–12953
2. N. L. Bazyakina, M. V. Moskalev, R. V. Rumyantsev, A. S. Bogomyakov, V. I. Ovcharenko, N. N. Smirnova, A. V. Markin, I. L. Fedushkin, *Russ. Chem. Bull.*, **2023**, 72, 1–11.
3. D. A. Lukina, A. A. Skatova, V. G. Sokolov, E. V. Baranov, S. Demeshko, S. Yu. Ketkov, I. L. Fedushkin, *Dalton Trans.*, **2020**, 49, 14445–14451
4. I. L. Fedushkin, O. V. Maslova, E. V. Baranov, A. S. Shavyrin, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 2355–2357.
5. I. L. Fedushkin, O. V. Maslova, A. G. Morozov, S. Dechert, S. Demeshko, F. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 10584–10587.

e-mail: darja.lukina2016@yandex.ru

THE FORMATION OF SOLID SOLUTIONS IN THE Li-Eu-O SYSTEM

G.A. Buzanov, G.D. Nipan, E.S. Turyshev, K.Yu. Zhizhin, N.T. Kuznetsov

Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the RAS

Compounds of the Li–Eu–O system are of great interest for both fundamental research and technological applications due to magnetic, optical and other functional properties thereof [1]. Europium monoxide EuO is the first described ferromagnetic semiconductor [2,3] with Curie points (paramagnetic Θ_C 77 K and ferromagnetic T_C 69.4 K [4]) in the low temperature range. Alongside this, degradation in air impedes its usage in technology. The use of $\text{Eu}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$ type limited solid solutions ($\text{M} = \text{Mg-Ba, Sm, Gd, Yb et al.}$) led to an increase in the Curie point but did not contribute to any noticeable chemical stabilization of such materials.

As an alternative way to increase the Curie temperature is the contraction of the EuO cubic lattice by introducing a cation of a smaller radius. From this point of view, it seems to be feasible to use the Li^+ ion, which can stabilize the $\text{Eu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$ solid solution. Another matter of interest to the detailed survey of Li–Eu–O system is the formation of compounds with Eu in mixed-valence state, simultaneously containing Eu^{II} and Eu^{III} , that have been poorly studied to date.

To enable the synthesis of functional materials with reproducible properties, the detailed study of phase equilibria (stable and metastable), including the possibility of solid solutions formation, in a wide range of state variables is needed. Aiming this, in the current research Li_2CO_3 , LiH and Eu_2O_3 precursors of high purity have been employed. The mixtures of the outlined above compounds with preset Li : Eu ratio have been subjected to ball milling using Retsch MM400 vibrational mill. The thus obtained mechanocomposites was calcinated (400-1100 °C, 2-3 h) in air using muffle furnace and in Ar, Ar + 5% H_2 or pure H_2 flow in a silica glass flow-tube reactor heated with tubular resistance oven. Samples sensible to the components of air have been treated in the Ar-filled glovebox.

Using powder X-ray diffraction, the existence of the LiEuO_2 phase was confirmed, which is formed by annealing of Li_2CO_3 and Eu_2O_3 mixtures in air (850-900 °C) in a ratio of at least 3:2; a lower ratio leads to two-phase mixtures of LiEuO_2 and solid solution (*ss*) of Li_2O in Eu_2O_3 . When Eu_2O_3 is reduced with LiH, depending upon the amount of the introduced reducing agent, synthesis temperature (650-800 °C) and the annealing atmosphere (Ar, Ar + H_2), in equilibria, along with the solid solution based on europium monoxide $\text{Eu}(\text{Li})\text{O}_{1-\delta}$, mixed-valent phases $\text{Li}_2\text{Eu}_5\text{O}_8$ (α - and β -polymorphs) and LiEu_3O_4 can be detected [1]. It was found that EuO forms an extended solid solution with Li_2O , the solubility of lithium in which reaches at least 50 mol. %. For single-phase samples of boundary composition of solid solution based on EuO ($\text{Eu}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_{1-\gamma}$) the contraction of NaCl-type lattice to $a = 0,5047$ nm is observed. The solubility of lithium in both Eu_2O_3 and LiEu_3O_4 is estimated to be 30 mol. %.

Based on obtained experimental data, the x - y projection of P - T - x - y phase diagram of the Li–Eu–O system has been plotted, Fig. 1, a [1], Fig 1, b emphasizes equilibria involving solid solutions, bold lines indicate the concentration ranges of solid solutions based on EuO,

Eu_2O_3 , and LiEu_3O_4 existence. The formation of Eu_3O_4 [5] under the experimental conditions have not been detected, that is apparently due to the formation of ternary compounds $\text{Li}_2\text{Eu}_5\text{O}_8$ and LiEu_3O_4 . Hence, equilibria involving Eu_3O_4 (14-16, Fig. 1, a-c) are hypothetical.

For systems AM–REM–O (AM = Li-Cs, REM = Sc, Y, La-Lu) the alike systematic research has been performed for the first time.

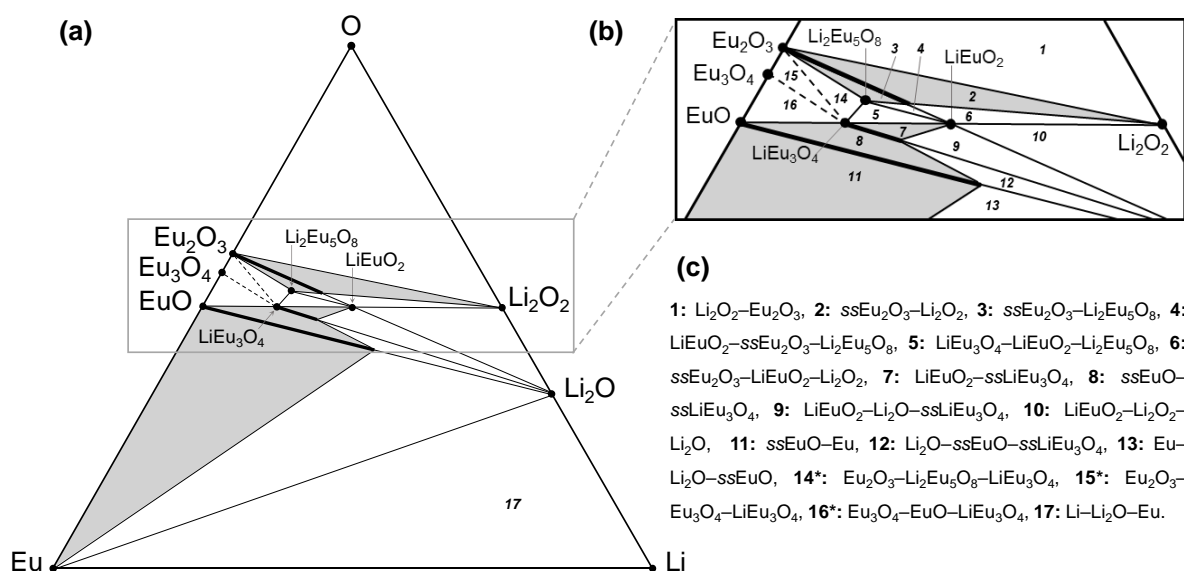


Fig. 1. x – y projection of P – T – x – y phase diagram of the Li–Eu–O system (a), it’s fragment emphasizing equilibria involving solid solutions (b) and assignment of field numbers to corresponding two- and three-phase equilibria (c), *- hypothetical equilibria.

Acknowledgement: Current research has been financially supported by Russian Science Foundation (project № 23-23-00576). Thermal analysis has been performed using the equipment of NRC “Kurchatov Institute” — IREA Shared Knowledge Center.

e-mail: gbuzanov@yandex.ru

Citing sources

1. Buzanov G.A., Nipan G.D. Russ. J. Inorg. Chem. 2023, V. 68, No. 12, pp. 1834-1840. DOI: 10.1134/S0036023623602337.
2. Y. Hasegawa. Chem. Lett. 2013. V. 42, № 1, pp. 2-7. DOI: 10.1246/cl.2013.2.
3. A. Schmehl, V. Vaithyanathan, A. Herrberger et al. Nature Mater. 2007, V. 6, p. 882-887. DOI: 10.1038/nmat2012.
4. A.S. Borukhovich, A.V. Troshin. Europium Monoxide. Semiconductor and Ferromagnet for Spintronics. (Springer, 2018), DOI: 10.1007/978-3-319-76741-3.
5. Ahn K., Pecharsky V.K., Gschneidner K.A. J. Appl. Phys. 2009, V. 106, № 4. Art. 043918. DOI: 10.1063/1.3204662

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ И СТРУКТУРУ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕРЕФТАЛАТОВ ЛАНТАНОИДОВ

Ю.Н. Тойкка, Н.А. Богачев, А.С. Мерещенко

Санкт-Петербургский государственный университет

Светоизлучающие материалы на основе ионов лантаноидов (III) с органическими лигандами, играющими роль «антенны», имеют широкую область применения, начиная от светодиодов, различных датчиков, заканчивая материалами для биоимиджинга и медицины. В качестве лиганда с «антенным эффектом», который заключается в эффективном поглощении света лигандом с последующей передачей на ионы лантаноидов часто используется терефталат-анион ввиду своей устойчивости, малой токсичности, а также способности образовывать соединения разного фазового состава в зависимости от условий. Известно, что при изготовлении оптически активных материалов на основе терефталатов лантаноидов люминесцентные свойства зависят от таких параметров как природа лантаноида, окружение иона-эмиттера, а также размера получаемых частиц. Поэтому необходимо уделять значительное внимание факторам и условиям, определяющим кристаллическую структуру и размеры получаемых веществ, что позволит более точно варьировать оптические свойства материалов.

В работе был применен метод ультразвукового синтеза из растворов, в результате чего получена серия соединений кристаллогидратов терефталатов лантаноидов $\text{Ln}_2\text{bdc}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$, за исключением Pm , $n = 2.5, 4$). Для сопоставления размеров, химического и фазового состава были получены частицы некоторых лантаноидов (La , Gd , Lu) в тех же условиях, где вместо ультразвука применяли интенсивное перемешивание. Состав полученных соединений был подтвержден с помощью различных физико-химических методов, таких как энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, рентгенофазовый анализ, термогравиметрия и ИК-спектроскопия. Размеры частиц анализировали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Установлено образование нового соединения $\text{Lu}_2(1,4\text{-bdc})_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ по данным ТГА и РФА; остальные соединения соответствуют формуле $\text{Ln}_2\text{bdc}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Согласно данным РФА обнаружено, что объем элементарной ячейки напрямую зависит от радиуса иона лантаноида, а именно: наибольший объем соответствует соединению на основе лантана, а наименьший — соединению на основе лютеция. Все соединения, полученные с использованием ультразвука, формируют кристаллы в микрометровом диапазоне со средними значениями размеров от 2 до 10 мкм. При этом форма и размер частиц, не зависят от состава соединений, за исключением терефталата лютеция. В случае применения методики без ультразвука частицы слипаются вместе, образуя гораздо более крупные агрегаты в несколько десятков микрометров (рисунок 1).

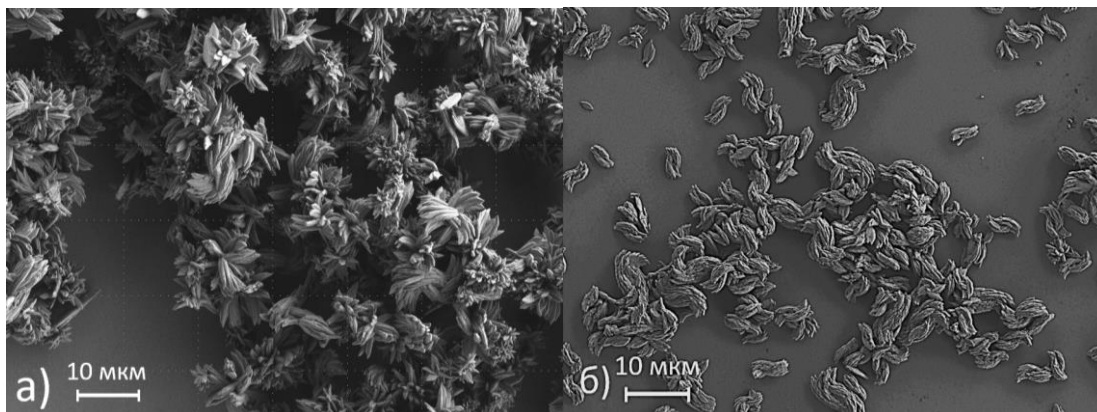


Рисунок 1. Микрофотографии СЭМ частиц терефталата лантана $\text{La}_2\text{bdc}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, полученных при перемешивании (а) и с использованием ультразвука (б).

Таким образом, проведенное исследование показывает, что синтез терефталатов лантаноидов из водных растворов в условиях облучения ультразвуком приводит к получению ранее неизвестной фазы $\text{Lu}_2(1,4\text{-bdc})_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, формированию микрочастиц размером менее 10 мкм, форма которых и состав практически не зависят от природы лантаноида. Исходя из сопоставления данных СЭМ можно заключить, что использование ультразвука в процессе синтеза позволяет получить микрочастицы терефталатов лантаноидов без применения дополнительных реагентов, таких как поверхностно-активные вещества.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 22-73-10040, <https://rscf.ru/project/22-73-10040/> с использованием ресурсных центров Научного парка СПбГУ: «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования».

e-mail: helmi24@mail.ru

Клик-реакция комплексов лантанидов с основаниями Шиффа для получения люминесцентных гетерометаллических комплексов

Д.С. Кошелев,^{а,б} В.В. Уточникова^{а,б}

а) Факультет наук о материалах, МГУ имени М.В. Ломоносова

б) Химический факультет, МГУ имени М.В. Ломоносова

Гетерометаллические координационные соединения (КС) лантанидов с заданным соотношением металлов находят широкое применение в сенсорных, бифункциональных и ап-конверсионных материалах. Получение подобных соединений осложнено близостью физико-химических свойств в ряду лантанидов, а также лабильностью их комплексов. Одним из подходов к получению гетероядерных соединений с заданным соотношением металлов является объединение моноядерных соединений через клик-реакцию – азид-алкил циклоприсоединение в мягких условиях, обычно катализируемое медью. Для КС лантанидов подобный подход, однако, осложнён лабильностью комплексов и возможным катионным обменом между различными ионами лантанидов, а также обменом лантанида на медь. С этим, по-видимому, связано то, что несмотря на текущий уровень развития направления клик-химии, клик-реакция комплексов лантанидов ранее не была известна.

В данной работе для решения этой задачи мы решили использовать комплексы лантанидов с 2-тозиламин-бензилиден-бензоил гидразонами, которые по нашим данным демонстрируют отсутствие диссоциации даже в растворе ДМСО, а также эффективную инфракрасную (ИК) люминесценцию. Целью работы стало получение биядерного гетерометаллического комплекса иттербия-неодима с температурной чувствительностью ИК люминесценции на основе КС лантанидов с азид- и алкил-замещёнными основаниями Шиффа.

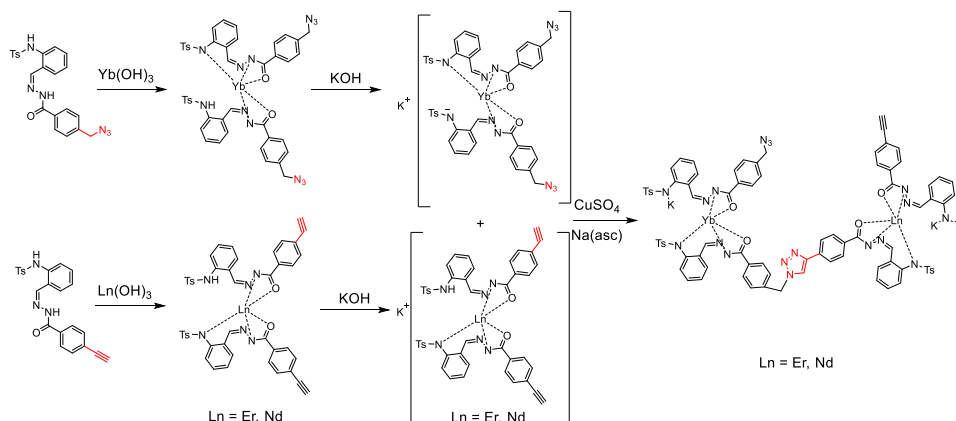


Рис. 1. Схема получения гетерометаллических биядерных КС лантанидов.

Предварительно был проведен синтез азидометил- и этинил-замещённые основания Шиффа ($H_2L^{N^3}$, H_2L^{yl}) и продемонстрирована возможность клик-реакции между ними с получением октодентатного основания (H_4L^{click}). Также был осуществлён синтез КС лантанидов H_2O ($Ln = Lu, Yb, Nd, Er$) с лигандами $H_2L^{N^3}$ и H_2L^{yl} ,

а также с новым лигандом H_4L^{click} для подтверждения возможности их образования. Состав всех полученных в работе соединений подтверждали по совокупности методов ИК, ЯМР, MALDI-TOF, РФА, РСА и ТГА, а также подробно изучали их люминесцентные и физико-химические свойства.

Затем в атмосфере аргона осуществлялась клик-реакция, катализируемая катионами $Cu(I)$, между метанольными растворами КС двух лантанидов. В качестве лантанидов последовательно в порядке увеличения сложности анализа данных ЯМР спектроскопии выбирали: (1) **Lu-Lu**, (2) **Yb-Yb** и, наконец, (3) **Yb-Nd** и **Yb-Er**. Состав полученных конъюгатов, в дополнение к ЯМР спектроскопии, также был подтверждён совокупностью данных MALDI, ИК, РФА и ТГА, которые подтвердили протекание клик-реакции с образованием ожидаемых продуктов. Таким образом, впервые была продемонстрирована возможность клик-реакции между КС лантанидов с основаниями Шиффа.

Полученные гетерометаллические конъюгаты продемонстрировали температурную зависимость ИК люминесценции в диапазоне 30-120°C с чувствительностью до 3.5%/°C.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 23-23-00293. Исследование проводилось при поддержке ЦКП МГУ «Технологии получения новых наноструктурированных материалов и их комплексное исследование», национального проекта «Наука» и Программы развития МГУ.

e-mail: dan_kosh@mail.ru

LANTHANIDE-DOPED LUMINESCENCE THERMOMETRY

I.E. Kolesnikov,^a D.V. Mamonova,^a E.V. Afanaseva^{a,b}

a) St. Petersburg University

b) Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

Temperature is one of the fundamental parameters characterizing systems, processes and phenomena. The concept of temperature is well established from the point of view of thermodynamics and is used to characterize various systems (gas, liquid, solid phases, micro- and macro-objects) in thermodynamic equilibrium. Accurate temperature measurement is essential for reliable characterization and control of processes in fields ranging from biology and medicine to industrial production. It should be noted that direct determination of temperature is not possible, but it can be measured by monitoring various characteristics, such as volume, pressure, conductivity, which monotonically correlate with temperature changes.

Rapid technological progress and the limitations of existing contact thermometers for small submicron-scale systems require the development of new remote temperature sensors with micro- and nanoscale spatial resolution. Among remote spectroscopic methods for determining temperature, luminescence thermometry is one of the most promising. This method provides temperature measurements based on monitoring the temperature dependence of the phosphor emission (e.g., emission intensity (or luminescence intensity ratio - LIR), spectral line position, bandwidth, lifetime, or polarization). Luminescence thermometry combines high relative thermal sensitivity ($>1\% \text{ K}^{-1}$) and spatial resolution ($<10 \mu\text{m}$), as well as fast data acquisition ($<1 \text{ ms}$). In addition, luminescence thermometry can be successfully used in biological objects and in difficult environmental conditions (for example, in strong electromagnetic fields or moving objects).

Materials doped with rare earth ions (REI) are stable, narrow-band phosphors covering a large part of the spectrum, with, as a rule, high luminescence quantum yields. In the last decade, thermometers based on chelate complexes, metal-organic frameworks, polymers, organic-inorganic hybrids and inorganic nanoparticles doped with REI have been studied. Such thermal sensors could be applied for a wide range of temperatures from cryogenic ($T < 100 \text{ K}$) to technological (up to 1200 K). This work is devoted to the study of the principles of luminescence thermometry based on oxide nanoparticles doped with various REI using luminescence intensity ratio, spectral position and bandwidth as temperature-sensitive parameters.

Acknowledgements: This study has been funded by the Russian Science Foundation (No 21-79-10018). Experimental measurements were carried out in “Center for Optical and Laser materials research”, “Research Centre for X-ray Diffraction Studies”, “Interdisciplinary Resource Center for Nanotechnology”, “Centre for Innovative Technologies of Composite Nanomaterials” and “Thermogravimetric and Calorimetric Research Centre” (St. Petersburg State University).

e-mail: ie.kolesnikov@gmail.com

ПИРЕНАТЫ ИТТЕРБИЯ-ГАДОЛИНИЯ: НОВЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАРКЕРЫ С РЕКОРДНЫМ КВАНТОВЫМ ВЫХОДОМ В ПОРОШКЕ

Орлова А.В., Уточникова В.В.

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова

При разработке современных сенсорных материалов важными требованиями являются неинвазивность и высокая чувствительность, обеспечивающие точность измерения различных объектов. Таким условиям удовлетворяют люминесцентные материалы, в особенности – материалы на основе координационных соединений лантанидов, детектирование сигнала которых особенно удобно благодаря узости и постоянному положению эмиссионных полос, длительным временам жизни и высокой интенсивности люминесценции.

Особое место среди сенсорных материалов занимают люминофоры ИК-диапазона, незаменимые для биологических исследований. Однако эффективность их люминесценции крайне мала (обычно <1%), в первую очередь из-за подверженности многим видам тушения и сложности подбора лиганда-сенсibilизатора. Среди основных тушителей люминесценции обычно рассматривают колебательное тушение, концентрационное тушение, а также тушение на дефектах. Однако говоря о координационных соединениях с органическими лигандами, последний тип тушения рассматривается редко, и считается, что кристалличность и морфология незначительно влияет на люминесценцию в КС. В своих работах мы, однако, заметили, что это не так, и **целью данного исследования** стало выявление влияния морфологии на люминесцентные свойства КС иттербия.

Для этого необходимо получение эффективной ИК люминесценции, поэтому в качестве лиганда был выбран пиренат-ион (**Рис. 2**) с низкой энергией триплетного состояния ($T_1=14\ 600\ \text{см}^{-1}$): мы ожидали, что он обеспечит эффективную передачу энергии на резонансный уровень Yb^{3+} , высокое поглощение и минимальное колебательное тушение.

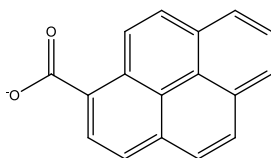


Рис. 2. Структурная формула лиганда pyr^-

Комплекс $\text{Yb}(\text{pyr})_3$, полученный при комнатной температуре, оказался аморфным и обладал крайне слабой люминесценцией, однако после кипячения осадка наблюдалась его постепенная кристаллизация, сопровождаемая увеличением размеров кристаллитов и соответствующим увеличением квантового выхода с 0.1 до 1.5%. Однако даже комплекс, для которого был достигнут наибольший квантовый выход, обладал сравнительно низкой степенью кристалличности, и дальнейшая оптимизация параметров синтеза не приводила к улучшению качества порошка. В то же время в

ходе работы было показано, что для лантанидов большего радиуса α -фаза пирената оказывается более устойчивой. Поэтому для повышения кристалличности в дальнейшем был использован подход получения биметаллических соединений с гадолинием: как и ожидалось, они обладали бóльшим средним размером кристаллитов, меньшим влиянием способа получения на кристалличность, и, как следствие – большей интенсивностью люминесценции. Оптимизация состава и способа получения таких соединений позволила достичь рекордного значения квантового выхода иттербия в порошке среди КС – 6% для соединения $\text{Yb}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}(\text{pyr})_3$, полученного в результате кипячения.

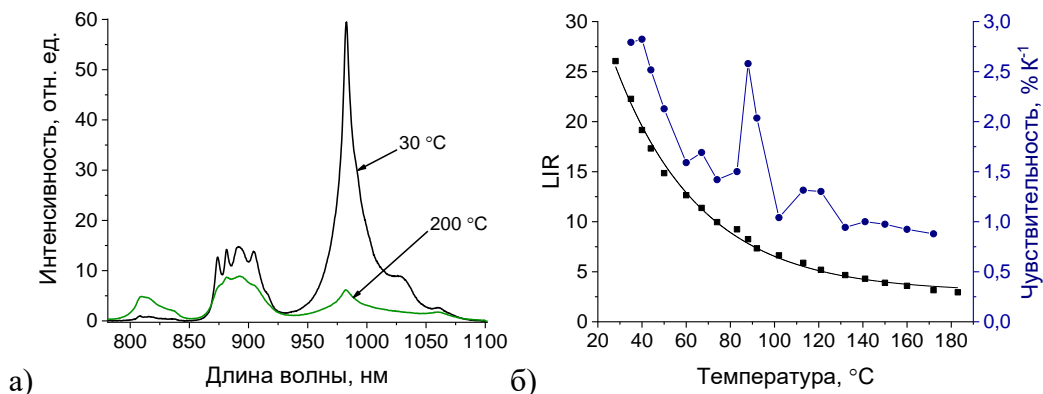


Рис. 3. $\text{Yb}_{0.005}\text{Nd}_{0.995}(\text{pyr})_3$: спектры люминесценции (а) и зависимость LIR и чувствительности от температуры (б)

Замена иона гадолиния на ион неодима также позволил добиться высокой кристалличности комплексов и как следствие – эффективной люминесценции. Причём использование двух люминесцирующих ионов позволило использовать соотношение их полос в качестве температурнозависимого параметра и, благодаря высокой термической стабильности комплексов, получить люминесцентный термометр на основе координационных соединений лантанидов с рекордным на сегодняшний день верхним значением рабочего диапазона температур (Рис. 3). Термометр показал чувствительность в 3%, при этом соотношение полос обратимо изменялось после 10 циклов измерений в диапазоне 35-250 °С. В свою очередь, для получения биометок была успешно использована суспензия $\text{Yb}(\text{pyr})_3$ в водном растворе альгината натрия, обладающая высокой интенсивностью люминесценции, подходящим для клеточных применений размером частиц, а также низкой цитотоксичностью.

e-mail: lea.rosa.17@mail.ru

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЗАМЕСТИТЕЛЯ НА СТРУКТУРУ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА АЦИЛПИРАЗОЛОНАТОВ ЛАНТАНОИДОВ

Д.Д. Шикин,^{а,б} Ю.А. Белоусов^{а,б}, В.Е. Гончаренко^{б,в}

а) Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Россия, Москва, тер. Ленинские горы, д. 1, стр. 3.

б) Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 53.

в) Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», 101000, Россия, Москва, ул. Мясницкая, д. 20.

В настоящее время люминесцентные материалы на основе координационных соединений лантаноидов находят своё применение в самых разных областях науки и техники, однако по-прежнему рациональный дизайн эффективных люминофоров является актуальной задачей. Среди возможных лигандов, используемых для её решения, 4-ацилпиразолоны (рис. 1), относящиеся к классу гетероциклических 1,3-дикетонов, занимают особое положение. Хотя данные соединения известны достаточно давно, количество систематических работ, связывающих строение таких лигандов и люминесцентные свойства образующихся координационных соединений лантаноидов, относительно невелико.

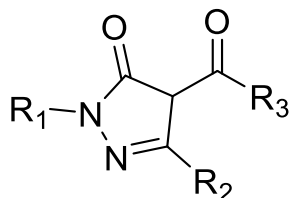


Рис. 1. Структурная формула лиганда.

Данная работа посвящена синтезу, исследованию структурных особенностей, а также спектрально-люминесцентных свойств комплексов лантаноидов на основе шести 4-ацилпиразолонов с общей формулой $[LnQ_3L_n]$, где Q – анион соответствующей кислоты HQ^{R_1, R_2, R_3} с $R_1 = 1-Nh, Ph, t-Bu$, $R_2 = Ph, Me$ и $R_3 = Ph, Me, Cp$, Ln – лантаноид Gd, Sm, Eu, Tb, Dy или Yb, а L – дополнительный лиганд $H_2O, DMF, TPPO$ или 2,2'-bipy.

В работе предложены усовершенствованные методики синтеза различных замещённых 4-ацилпиразолонов и нейтральных *трис*-комплексов трехвалентных ионов лантаноидов. Оригинальная методика получения аддуктов с DMF позволяет получить образцы, в которых дополнительный лиганд практически не влияет на спектрально-люминесцентные свойства комплекса, что позволяет проводить изучение свойств только основного лиганда.

Было установлено, что наибольшее влияние на энергию первого синглетного уровня S_1 оказывает увеличение степени сопряжения ароматического заместителя при

атоме азота $N(1)$ – энергия этого уровня уменьшается, в то время, как энергия триплетного уровня T_1 слабо зависит от таких заместителей.

Также показано, что наибольшее влияние на энергию первого триплетного уровня оказывает увеличение донорности заместителя при карбонильной группе атома $C(4)$. При этом наблюдается увеличение как уровня T_1 , так и уровня S_1 .

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке РФФ в рамках проекта № 23-23-00393.

e-mail: diniil.shikin.99@mail.ru.

УПРАВЛЯЕМЫЙ СИНТЕЗ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ НАНОЧАСТИЦ β - $\text{NaRF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ ($R = \text{Yb}, \text{Lu}$) МЕТОДОМ ГЕТЕРОГЕННОГО ЗАРОЖДЕНИЯ ДЛЯ ФОТОННЫХ ПРИЛОЖЕНИЙ

А.В. Кошелев,^a Н.А. Архарова,^a М.С. Seyed Dorraji,^b Д.Н. Каримов^a

a) ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

b) University of Zanjan, Zanjan, Iran

Фотолюминесцентные наночастицы (НЧ) на основе сложных неорганических фторидов β - NaRF_4 ($R = \text{Y}, \text{La} - \text{Lu}$), легированные ионами РЗЭ, находят широкое применение в качестве ФЛ меток во многих прикладных наукоемких областях, таких как биомедицина, солнечная энергетика, наносенсорика, фотокализ и т.д. [1]. Среди представителей данного класса фторидных соединений самыми востребованными являются НЧ β - NaRF_4 на основе тяжелых лантаноидов ($R = \text{Yb}, \text{Lu}$), демонстрирующие наиболее высокие показатели спектрально-люминесцентных характеристик. Однако, существующие технологические сложности получения однофазных частиц β - NaYbF_4 и β - NaLuF_4 в наносостоянии, в первую очередь связанные с полиморфизмом этих соединений, ограничивают перспективы их применения [2,3]. Поэтому вопрос разработки простых, надежных и воспроизводимых методик синтеза, позволяющих получать НЧ на основе данных материалов с требуемыми структурными, морфологическими и размерными характеристиками, на данный момент является крайне актуальным.

В данной работе предложен высоковоспроизводимый двухстадийный метод получения НЧ β - $\text{NaYbF}_4:\text{Tm}^{3+}$ и β - $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ с контролируемыми структурными и размерными характеристиками путем гетерогенного зарождения на ультрамелких затравочных частицах. Были оптимизированы условия синтеза монодисперсных нелегированных нанозатравок β - NaYF_4 размером 4 – 5 нм методом высокотемпературного соосаждения в среде органических растворителей, которые использовались в качестве затравок для дальнейшего эпитаксиального наращивания активной оболочки NaRF_4 . Проведение эксперимента в присутствии затравок позволяет получать однофазные монодисперсные НЧ β - $\text{NaRF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ ($R = \text{Yb}, \text{Lu}$) в размерном диапазоне от 10 до 50 нм путем варьирования содержания прекурсоров для нанесения оболочки и затравочных частиц (рис. 1) при более низких температурах и меньшей продолжительности процесса. Пропорциональное увеличение массогабаритных параметров синтеза открывает возможности масштабируемого производства нанолуминофоров β - NaRF_4 методом гетерогенной кристаллизации вплоть до 50 г НЧ за один технологический процесс.

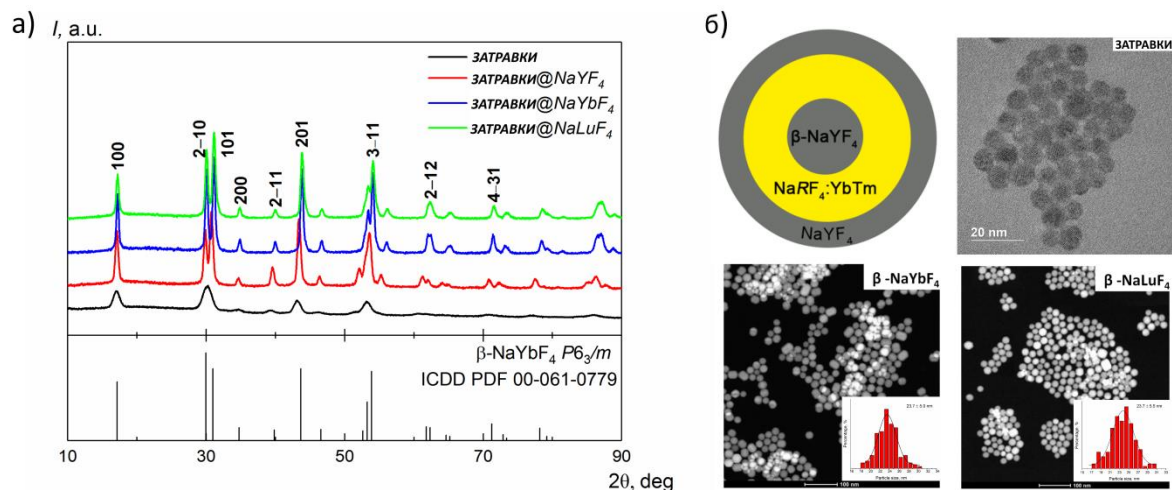


Рис.1. а) Дифрактограммы и б) ПЭМ-изображения с соответствующими гистограммами распределения по размерам затравок β -NaYF₄ и НЧ β -Na(Yb,Lu)F₄:Yb³⁺,Tm³⁺.

Также в работе приводится сравнительный анализ спектрально-люминесцентных свойств полученных нанокристаллов β -NaRF₄:Yb³⁺,Tm³⁺ ($R = Y, Yb, Lu$) и обсуждаются перспективы применения данного подхода для крупномасштабного синтеза фотолуминесцентных НЧ.

Список литературы:

1. Каримов Д.Н., Демина П.А., Кошелев А.В. и др. // Российские нанотехнологии. 2020. Т. 15. №. 6. С. 699-724.
2. Naccache R., Yu Q., Capobianco J. // Advanced Optical Materials. 2015. V. 3. №. 4. P. 482-509.
3. Damasco J.A., Chen G., Shao W et al. // ACS Applied Materials & Interfaces. 2014. V. 6. №. 16. P. 13884-13893.
4. Zhai X., Chen X., Wang S. et al. // Journal of Luminescence. 2022. V. 244. P. 118694.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-52-56017) и Национального научного фонда Ирана (проект No. 99004620).

e-mail: avkoshelev03@gmail.com

ВЛИЯНИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЯ В ПРОИЗВОДНЫХ β-ЕНАМИНДИОНА НА СТРОЕНИЕ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЗМ

К.С. Смирнова,^а Е.А. Санжениакова,^а И.П. Поздняков,^б В.В. Доценко,^в Е.В. Лидер^а

а) *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

б) *Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН,
Новосибирск, Россия*

в) *Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия*

Координационная химия лантанидов(III) остается активно развивающимся направлением науки. В первую очередь эти соединения интересны своими люминесцентными свойствами, которые проявляются в широком диапазоне электромагнитного излучения. Например, эмиссия комплексов самария(III), европия(III) или тербия(III) проявляется в видимой области, тогда как соединения эрбия(III), гольмия(III) или неодима(III) излучают в инфракрасном диапазоне. Поскольку *f-f*-переходы являются запрещенными, то люминесценция координационных соединений происходит по «антенному» механизму, при котором выбранный органический лиганд поглощает свет с последующей передачей энергии иону лантанида, что приводит к интенсивному излучению.

В данной работе в качестве лигандов выбраны 2-[(фениламино)метилден]-5,5-диметилциклогексан-1,3-дион (рис. 1) и его метокси-, метил- или хлорзамещенные производные. В литературе указанные органические вещества, имеющие в своем составе енаминоновый фрагмент, известны в качестве прекурсоров в органическом синтезе. В ходе исследования выделены несколько серий координационных соединений РЗМ(III) следующего состава: $[\text{LnL}_2(\text{NO}_3)_3]_n$, $[\text{LnL}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]$ и $[\text{LnL}_3(\text{NO}_3)_3]$. Рентгеноструктурный анализ показал, что выбранные лиганды с заместителями в различных положениях бензольного кольца проявляют монодентатный или бидентатно-мостиковый способ координации, что приводит к формированию разнообразных соединений. Фотолюминесцентные свойства изучены для всех полученных в данной работе комплексов.

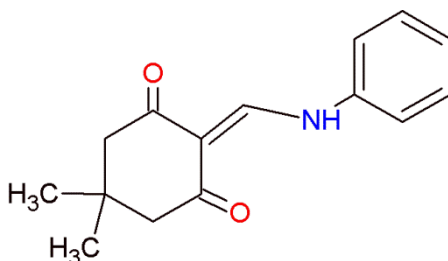


Рис. 1. 2-[(Фениламино)метилден]-5,5-диметилциклогексан-1,3-дион.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда и Правительства Новосибирской области РФ, проект № 23-23-10028.

e-mail: smirnova_ksenya96@mail.ru

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ РАЗНОЛИГАНДНЫЕ БЕТА-ДИКЕТОНАТЫ ЕВРОПИЯ-ИТТЕРБИЯ ДЛЯ OLED С ДВОЙНОЙ ЭМИССИЕЙ

А.И. Корников,^а В.В. Уточникова^{а,б}

а) Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

б) ФНМ МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

Органические светоизлучающие диоды (OLED) находят применение во многих областях, таких как дисплеи, медицинская диагностика, системы безопасности, системы освещения и т.д. Одной из развивающихся областей применения OLED является пульсоксиметрия – спектрофотометрическое измерение пульсирующей крови на двух разных длинах волн, при которых коэффициенты поглощения гемоглобина и оксигемоглобина значительно различаются. Координационные соединения (КС) лантанидов являются перспективными материалами для эмиссионных слоёв OLED для пульсоксиметрии, благодаря уникальным оптическим свойствам ионов лантанидов. Пульсоксиметрия требует создания OLED с эмиссией в видимом и в ближнем ИК диапазонах, и ионы европия и иттербия являются идеальными кандидатами для использования в таких светодиодах. Они обладают узкими полосами люминесценции с идеальными для оксиметрии длинами волн, при которых наиболее сильно различаются спектры поглощения гемоглобина и оксигемоглобина, люминесценция Yb в ближней ИК-области попадает в окно прозрачности биологических тканей, что также важно для медицинских применений, а использование биметаллических КС европия-иттербия позволит создать устройство с одним светодиодом вместо двух, что упростит структуру пульсоксиметра.

Ранее нашей группой были получены OLED с двойной эмиссией на основе КС $\text{Eu}_{0.05}\text{Yb}_{0.95}(\text{dbm})_3\text{VPhen}$, которые были протестированы в прототипе пульсоксиметра [1]. Чтобы повысить эффективность OLED, было предложено расширить число биметаллических разнолигандных комплексов европия-иттербия, излучающих в красной и ИК областях спектра. Важной задачей является поиск пары лигандов, КС с которыми будет демонстрировать наибольшую эффективность в OLED, а также выявление корреляций между фотолюминесцентными и электролюминесцентными свойствами монометаллических и биметаллических соединений для облегчения поиска.

Таким образом, стратегия работы включала синтез монометаллических КС $\text{Eu}(\text{L})_3\text{Q}$ и $\text{Yb}(\text{L})_3\text{Q}$, где L – анионный лиганд (добензоилметанат – dbm, теноилтрифторацетонат – tta и бензоилтрифторацетонат – btfa), а Q – нейтральный лиганд (тиадиазолофенантролин – TDZP и ((оксибис(2,1-фенилен))бис(дифенилфосфин оксид)) – DPEPO) (Рис. 1), а также разнолигандных биметаллических комплексов $\text{Eu}_{0.05}\text{Yb}_{0.95}(\text{L})_3\text{Q}$, и измерение их фотолюминесцентных и электролюминесцентных свойств. В результате целью работы стало создание эффективного OLED с двойной эмиссией на основе биметаллических КС и установление корреляции между их люминесцентными свойствами и свойствами соответствующих монометаллических соединений.

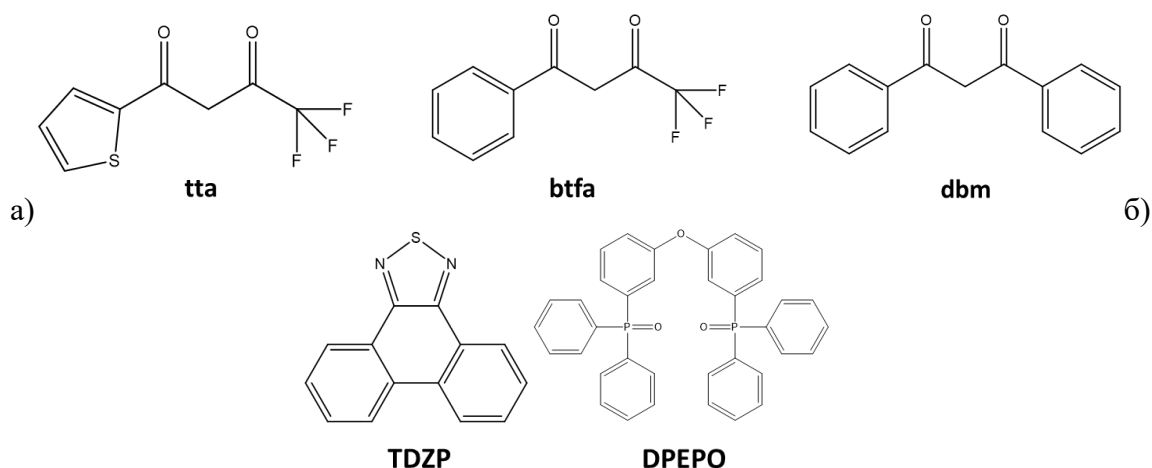


Рис. 1 Структурные формулы а) анионных и б) нейтральных лигандов

Состав полученных 18 соединений ($\text{Eu}(\text{L})_3\text{Q}$, $\text{Yb}(\text{L})_3\text{Q}$ и $\text{Eu}_{0.05}\text{Yb}_{0.95}(\text{L})_3\text{Q}$) был определён с помощью данных РФА, ИК-спектроскопии, РСМА и ЯМР-спектроскопии. Квантовые выходы фотолюминесценции иттербия и европия в полученных биметаллических соединениях достигли 1,2% и 36%, соответственно, что соизмеримо с квантовыми выходами индивидуальных соединений, причём фотолюминесцентные характеристики биметаллических КС коррелировали с фотолюминесценцией монометаллических соединений.

Полученные КС $\text{Eu}_{0.05}\text{Yb}_{0.95}(\text{L})_3\text{Q}$ были протестированы в OLED, которые продемонстрировали интенсивную электролюминесценцию как в видимой, так и в ближней ИК-области, а также высокие значения яркости и энергоэффективности. Электролюминесцентные свойства $\text{Eu}_{0.05}\text{Yb}_{0.95}(\text{L})_3\text{Q}$ коррелировали с электролюминесценцией OLED на основе КС $\text{Eu}(\text{L})_3\text{Q}$ и $\text{Yb}(\text{L})_3\text{Q}$, однако корреляции между фотолюминесцентными и электролюминесцентными характеристиками соединений обнаружено не было. В связи с этим, поиск наиболее эффективного биметаллического КС для OLED с двойной эмиссией можно свести к поиску монометаллических КС, обладающих наибольшей интенсивностью электролюминесценции.

Яркость электролюминесценции КС $\text{Eu}_{0.05}\text{Yb}_{0.95}(\text{dbm})_3\text{TDZP}$ достигла 500 кд/см^2 , что сопоставимо с рекордной яркостью OLED на основе комплекса европия, полученного растворным нанесением. Таким образом, КС $\text{Eu}_{0.05}\text{Yb}_{0.95}(\text{dbm})_3\text{TDZP}$ с соизмеримой интенсивностью электролюминесценции европия и иттербия является перспективным соединением для применений в пульсоксиметрии.

[1] Kornikov A.I. et al. First Dual Red–Near-Infrared Emissive Solution-Processed Organic Light-Emitting Diode Based on Europium–Ytterbium Mixed-Ligand Complexes for Pulse Oximetry// ACS Applied Optical Materials, 1, 7, 7 2023.

e-mail: andrey.i.kornikov@gmail.com

Синтез и исследование структуры смешаннокарбоксилатных комплексов европия и {EuCd} с анионами бензойной и пентафторбензойной кислот

Т.Д. Шатров,^{a, б} А.С. Чистяков^б, М.А. Шмелев^б, Сидоров А.А.^б, Еременко И.Л.^б

а) Химический факультет Московского государственного университета им М. В. Ломоносова

б) Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Ярко люминесцирующие комплексы с ионами лантанидов могут использоваться для создания биосенсоров, находят применение в катализе, а также могут выступать в качестве эмиссионных источников в OLED-структурах. Наличие в структуре межмолекулярных взаимодействий может приводить к стабилизации комплекса и повышению квантового выхода люминесценции путём минимизации колебательных процессов.

Для направленного получения соединений РЗЭ с межмолекулярными взаимодействиями нами использован подход, заключающийся в сочетании в структуре комплексов анионов монокарбоновых кислот с противоположными электронными эффектами. Сочетание подобных ароматических фрагментов при использовании соответствующих лигандов может приводить к формированию ряда нековалентных взаимодействий, влияющих на структуру и фотолюминесцентные свойства образующихся соединений.

При взаимодействии пентафторбензоата (pfb) и бензоата (bnz) европия в зависимости от соотношения исходных солей (соотношение pfb:bnz составляло 1:2 или 2:1) формируются смешаннокарбоксилатные комплексы $\{[Eu_2(EtOH)_4(pfb)_2(bnz)_4]\}_n$ (**1**) или $\{[Eu_2(EtOH)_2(pfb)_4(bnz)_2]\}_n$ (**2**). Анализ строения полимерных гетероанионных комплексов **1** и **2** показал, что соотношение лигандов играет решающую роль в геометрии полимерной цепи, формируя различные системы нековалентных взаимодействий. Для синтеза смешаннокарбоксилатного {EuCd} соединения получен комплекс $\{Eu_2Cd_2(AcO)_{10}(phen)_2\}$ (**3**, phen – 1,10-фенантролин), взаимодействие которого с бензойной и пентафторбензойной кислотами привело к получению соединения $\{Eu_2Cd_2(phen)_2(pfb)_6(bnz)_4\}$ (**4**). Тогда как взаимодействие бензоатных и пентафторбензоатных солей кадмия и европия с 1,10-фенантролином в различных условиях кристаллизации приводило к получению кристаллов ранее описанных бензоатных или пентафторбензоатных комплексов, гетероанионный комплекс **4** в данных условиях выделить не удалось. Кристаллические упаковки комплексов **1**, **2**, **4** стабилизированы множественными меж- и внутримолекулярными $\pi \cdots \pi$, C-H \cdots F, C-F \cdots π , O-H \cdots O нековалентными взаимодействиями. Структуры синтезированных комплексов изучены методом РСА, фазовая чистота подтверждена методом РФА.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке МК-94.2022.1.3

e-mail: shatrovtd@my.msu.ru

НОВЫЕ СТАБИЛЬНЫЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТ-ХИНОЛИНКАРБОКСИЛАТЫ ИТТЕРБИЯ КАК МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНЕТИКИ И ЛЮМИНОФОРЫ В БЛИЖНЕЙ ИК ОБЛАСТИ

М.Е. Бузоверов,^{a,б} А.В. Гавриков,^a А.Б. Илюхин,^a Н.Н. Ефимов^a

a) ИОНХ РАН, Москва, Россия

б) МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Координационные соединения иттербия привлекают исследователей благодаря возможности проявления ряда ценных свойств, таких как замедленная релаксация намагниченности и люминесценция в ближнем инфракрасном диапазоне [1]. Это позволяет рассматривать комплексы иттербия в качестве перспективных действующих компонентов материалов для медицины (люминесцентных маркеров), люминесцентной термометрии, светодиодов и др. Поэтому разработка подходов к направленной модификации магнитных и люминесцентных характеристик таких соединений представляет очевидный интерес.

В докладе представлены результаты такой разработки применительно к семейству новых комплексов, содержащих хинолин-2-карбоксилат- (Q) и ацетилацетонат- (acac⁻, пентан-2,4-дионат-) анионы. Были синтезированы два комплекса – 1D-полиядерный [Yb(acac)₂(Q)]_n (**1**) и моноядерный Yb(acac)₂(Q)(Phen) (**2**, Phen = 1,10-фенантролин). Полиядерная структура **1** образована в результате соединения фрагментов {Yb(acac)₂} хелатно-мостиковыми анионами Q⁻ (рис.1a). При этом КЧ Yb³⁺ равно 7, КП – одношапочный октаэдр (рис. 1b). Введение в синтез объемного хелатного лиганда Phen приводит к образованию моноядерного 8-координационного комплекса **2** (рис.1c). Полиэдр в соединении **2** наиболее близок к квадратной антипризме (рис. 1d,e).

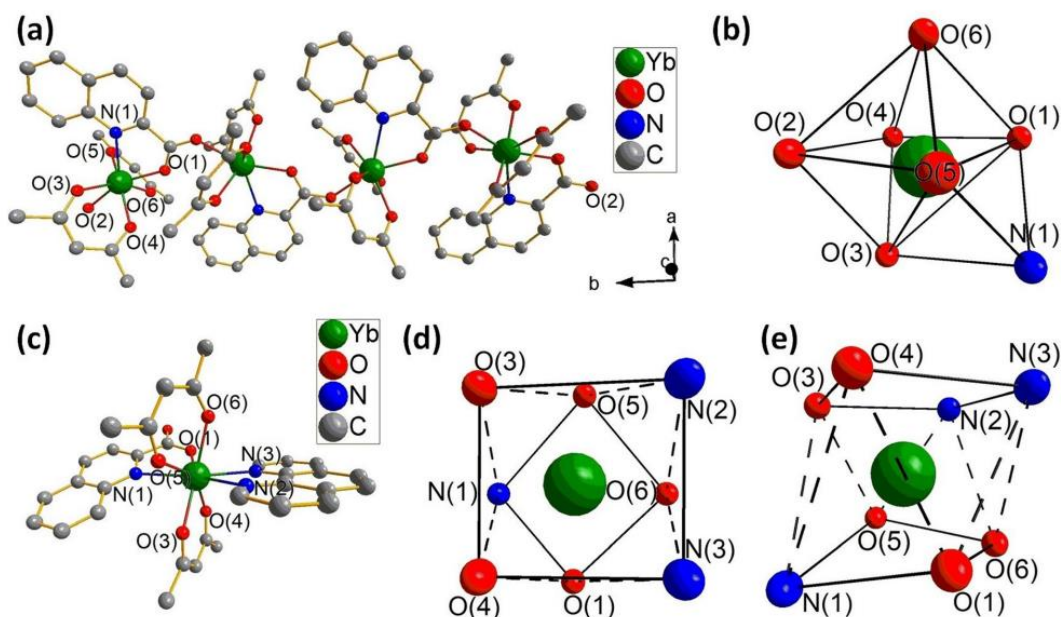


Рис. 1. Фрагмент молекулярной структуры соединения **1** (а) и координационное окружение иона Yb^{3+} (b) в нем. Молекулярная структура **2** (с) и координационное окружение иона Yb^{3+} (d, e) в нем. Атомы водорода на (а) и (с) для лучшего восприятия опущены.

Исследования поведения **1** и **2** в переменном магнитном поле показали наличие свойств молекулярных магнетиков (single-molecule magnets, SMM) у данных соединений. Экспериментальные данные хорошо описываются комбинацией механизмов Рамана и квантового туннелирования. Для качественного сравнения SMM характеристик и оценки энергетических барьеров перемагничивания (U_{eff}) была также проведена аппроксимация с участием механизма Орбаха, хотя известно, что релаксация намагниченности в комплексах Yb^{3+} по данному механизму не протекает [2]. Большее значение U_{eff} для соединения **1** обусловлено более выгодной геометрией координационного окружения, благоприятно влияющей на магнитную анизотропию иона Yb^{3+} .

Была исследована люминесценция **1** и **2** в ближней ИК области. Полученные результаты свидетельствуют о выраженной люминесценции обоих комплексов. В результате изучения кинетики затухания люминесценции были определены величины квантовых выходов, равные 2 и 4 % для **1** и **2**, соответственно. Важно, что, несмотря на наличие в составе **2** множества связей С-Н (тушителей люминесценции), значение квантового выхода этого комплекса является одним из наибольших для β -дикетонатных комплексов иттербия. Вероятно, это связано с меньшим (по сравнению с **1** и *трис*-дикетонатами) числом С-О-осцилляторов, координирующих Yb^{3+} и способствующих безызлучательному тушению люминесценции. Другим преимуществом соединения **2** перед **1** является его мооядерное строение, исключаяющее кросс-релаксационные процессы между соседними ионами Yb^{3+} .

Таким образом, результаты проведенного исследования свидетельствуют об возможности использования замещения β -дикетонат анионов на карбоксилат анионы для разработки эффективных ИК люминофоров на основе комплексов иттербия.

Литература

1. Fondo M. et al. // Inorg. Chem. Front., 2020. Vol. 7, № 16. P. 3019–3029.
2. Pedersen K.S. et al. // Inorg. Chem., 2015. Vol. 54, № 15. P. 7600–7606.

Благодарности: Исследование выполнено при поддержке Российского Научного Фонда, грант 22-73-10189.

e-mail: agentneopentan@gmail.com

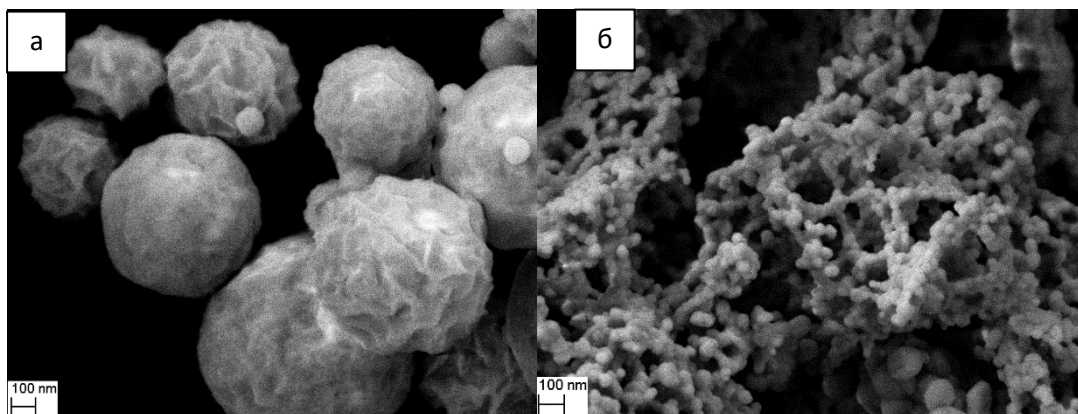
Влияние условий синтеза методом пиролиза аэрозоля на морфологию и гранулометрический состав порошков смешанных оксидов редкоземельных элементов

Т.О. Евстропов, С.С. Балабанов, С.В. Филофеев, Д.Ю. Косьянов

а) Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых РАН, Нижний Новгород

Смешанные оксиды редкоземельных элементов широко используются для производства прозрачной керамики ультрафиолетового, видимого и ИК-диапазонов в качестве прозрачных окон, магнитооптических и активных лазерных элементов. Основной задачей керамической технологии является получение высокочистых наноразмерных монодисперсных порошков. Метод пиролиза аэрозоля позволяет получать высокочистые порошки с управляемой морфологией, заданным гранулометрическим составом в контролируемых и воспроизводимых условиях. Цель настоящей работы заключается в определении влияния условий синтеза (концентрация и состав прекурсора, тип восстановителя, последующие отжиги) на свойства получаемых порошков смешанных оксидов иттрия и гадолиния.

Рисунок 1 – СЭМ изображения частиц порошка $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$ после синтеза методом пиролиза аэрозоля (а) и после отжига при температуре 800°C



В качестве прекурсора использовали растворы нитратов иттрия, гадолиния и туллия с добавками мочевины или глицина в качестве восстановителя. Прекурсор распыляли при помощи ультразвукового генератора Альбедро ИН-7 с частотой 2,64 МГц и в потоке воздуха переносили в трубчатую печь с температурой 600 °С и улавливали на полипропиленовом волокнистом фильтре.

В диапазоне концентраций прекурсора 0,1-0,8 М по ионам REE^{3+} возможно получение плотных округлых слабоагломерированных частиц с медианным размером 380-1400 нм. Последующий отжиг при температуре 800 °С в течении 5 ч приводит к изменению морфологии частиц (см. рис. 1) – образованию сетки наноразмерных кристаллитов, соединенных перешейками, размером 50-70 нм. Применение мочевины в качестве восстановителя позволяет получать свободные от углерода порошки, пригодные для изготовления оптически прозрачной керамики $(\text{Tm}_{0,03}\text{Y}_{0,485}\text{Gd}_{0,485})_2\text{O}_3$.

e-mail: evstropov@ihps-nnov.ru

КОМПОЗИТНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСОГЛИКОЛЯТА ЭРБИЯ И ПВС

Ю.А. Коченкова,^a А.Д. Япрынцев^б

*а) Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,
109028, Москва, Россия*

*б) Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва,
Россия*

В последние годы, интерес к легированию оптических материалов ионами Er^{3+} значительно возрос, что связано с люминесценцией соединений эрбия в окне прозрачности стандартного оптоволокна (~1550 нм) [1]. Особый интерес вызывает легирование катионами эрбия полимерных матриц, в которых нивелируются эффекты гашения люминесценции Er^{3+} при его высоких концентрациях [2]. Малоизученными остается влияние лигандного окружения эрбия на физические свойства полимерной матрицы [3], а также возможность получения полимерных композитов с наночастицами соединений эрбия. Недавно был открыт новый класс соединений РЗЭ с волокнистой морфологией – α -гидроксокарбоксилаты РЗЭ, инкапсуляция которых в полимерных матрицах может дать армирующий эффект и дополнительную функционализацию.

Целью данной работы стала разработка методики синтеза композитных пленок на основе ПВС и полученного ранее [4] геля гидроксогликолята Er^{3+} . Задачи работы в т.ч. включали получение пленок с различным содержанием эрбия (5, 10, 20, 30 % мас. Er^{3+}). В работе были использованы методы ИК-спектроскопии, РФА и РЭМ для определения состава и структуры материала. Оптические свойства пленок анализировали методом УФ-видимой спектроскопии.

Гидрогель гидроксогликолята Er^{3+} был получен гидротермальной обработкой (в течение 24 часов при 70°C) раствора, содержащего $0,2 \cdot 10^{-1}$ М $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$, $0,5 \cdot 10^{-1}$ М гликолевой кислоты и $0,5 \cdot 10^{-1}$ уротропина в качестве осадителя. Полученный гель фильтровали на стеклянном фильтре, ксерогель выдерживали на воздухе в течение 1 дня. Для получения композита с ПВС полученный ксерогель диспергировали с помощью УЗ в небольшом количестве воды, к полученному гелю добавляли 2,5% раствор ПВС так, чтобы конечный композит содержал 5, 10, 20 и 30 % мас. Er^{3+} . Полученную смесь обрабатывали УЗ, отливали реакционную смесь в чашку Петри и сушили при 70°C.

Методом ИК-спектроскопии было показано взаимодействие гидроксогликолята эрбия с ПВС, микроскопические данные (Рис. 1) показали равномерное распределение и сохранение морфологии волокон гидроксогликолята эрбия в матрице ПВС. С помощью УФ- и видимой спектроскопии было установлено уменьшение ширины запрещенной зоны композита по сравнению с чистым ПВС.

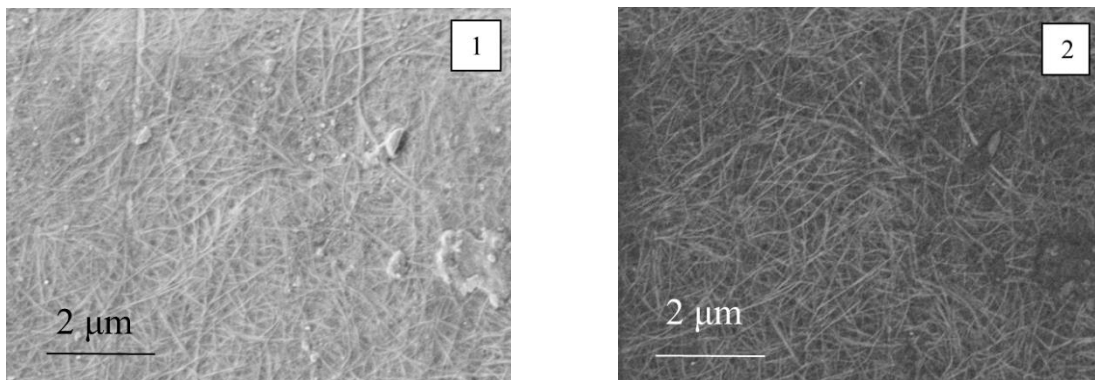


Рис. 1. РЭМ изображения для композита с топографическим (1) и композиционным контрастом (2)

- (1) Polman, A. Erbium as a Probe of Everything? // *Phys. B Condens. Matter*. 2001. 300 (1–4). С. 78–90.
- (2) Ali, F. M. Synthesis and Characterization of a Novel Erbium Doped Poly(Vinyl Alcohol) Films for Multifunctional Optical Materials. // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater*. 2020. 30 (7). С. 2418–2429.
- (3) Flagg, L. Q.; Giridharagopal, R.; Guo, J.; Ginger, D. S. Anion-Dependent Doping and Charge Transport in Organic Electrochemical Transistors. // *Chem. Mater*. 2018. 30 (15). С. 5380–5389.
- (4) Коченкова Ю.А., Голикова М.В., Япрынцева А.Д. Условия образования твердофазных гликолятов Tb и Yb // Сборник тезисов XIII Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. 2023. С. 306.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДВУХ МАГНИТНЫХ ПОДРЕШЕТОК В ФАЗАХ $R\text{Mn}_8(\text{Ga},\text{Ge})_3$, где $R = \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Dy}$

Кульчу А.Н., Халания Р.А., Верченко В.Ю., Миронов А.В., Шевельков А.В.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

В системах $R\text{-Mn}-(\text{Ga},\text{Ge})$, где $R = \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Dy}$ были получены новые фазы $R\text{Mn}_x\text{Ga}_3$, $R_4\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{12-y}\text{Ge}_y$ и $\text{Sm}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{6-y}\text{Ge}_y$ ($R = \text{Tb}, \text{Dy}$), в которых было обнаружено взаимодействие двух магнитных подрешеток Mn и R, что редко встречается в семействе фаз LnT_8Ga_3 ($\text{Ln} = \text{rare-earth element}$). Соединения LnT_8Ga_3 образуются за счет заполнения октаэдрических пустот Ga_6 атомами переходного металла (Т). Пустоты могут заполняться неупорядоченно и образуются фазы LnT_xGa_3 или упорядоченно по мотиву ОЦК ($\text{Ln}_4\text{TGa}_{12}$) или ГЦК (Ln_2TGa_6). $R\text{Mn}_x\text{Ga}_3$, $R_4\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{12-y}\text{Ge}_y$ и $\text{Sm}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{6-y}\text{Ge}_y$ ($R = \text{Tb}, \text{Dy}$) были получены в виде монокристаллов из расплава с использованием избытка Ga в качестве флюса. Рентгеноструктурный анализ показал, что фазы $R\text{Mn}_x\text{Ga}_3$ ($R = \text{Tb}, \text{Dy}$) формально можно описать в рамках структуры перовскита ABO_3 , где Mn частично заселяет позицию В катиона. Частичное замещение Ga на Ge приводит к получению фаз с большим содержанием Mn $R_4\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{12-y}\text{Ge}_y$ ($R = \text{Tb}, \text{Dy}$; $x = 0-0.25$, $y = 1.0-3.3$) структурного типа $\text{Y}_4\text{PdGa}_{12}$. В случае $R = \text{Sm}$ тройных фаз получено не было, однако, добавление Ge в исходную смесь способствует получению сверхструктурных фаз $\text{Sm}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{6-y}\text{Ge}_y$ ($x = 0.1-0.3$, $y = 0.6-1.0$) и $\text{Sm}_4\text{MnGa}_{12-y}\text{Ge}_y$ ($y = 3.0-3.5$). При малом содержании Ge в исходной смеси образуется $\text{Sm}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{6-y}\text{Ge}_y$ структурного типа K_2PtCl_6 , а $\text{Sm}_4\text{MnGa}_{12-y}\text{Ge}_y$ ($y = 3.0-3.5$) структурного типа $\text{Y}_4\text{PdGa}_{12}$ – при увеличении содержания Ge. В ряде структур наблюдается неполная заселенность позиции Mn приводящая к смещению части атомов Ga/Ge по направлению к вакансии Mn, что проявляется в несферической (грушевидной) форме электронной плотности вокруг позиций атомов Ga/Ge.

Магнитные измерения показали, что все полученные соединения содержат две взаимодействующие магнитоактивные подрешетки: R и Mn. Подрешетка Mn упорядочивается ферромагнитно, причем наблюдается тенденция к увеличению T_C с увеличением содержания Mn в фазе. Подрешетка Mn заметно влияет на подрешетку R ($R = \text{Tb}$ и Dy), вызывая ее частичное ферромагнитное упорядочение ниже T_C , а при низких температурах наблюдается неколлинеарный антиферромагнетизм. В случае же с $R = \text{Sm}$ мы наблюдаем коллинеарный ферромагнетизм, причем под влиянием Mn подрешетка Sm упорядочивается при температурах значительно выше типичных для него температур упорядочения. Наличие ферромагнитной составляющей в фазах ведет к появлению магнитного гистерезиса, причем наблюдаемая коэрцитивная сила зависит как от природы атома R, так и от содержания Mn, чье увеличение ведет к снижению коэрцитивной силы.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-13-00006.

e-mail: alexanderkulchu@gmail.com

СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФАЗЫ СТАНФИЛДИТ, ДОПИРОВАННЫХ Gd^{3+} , ДЛЯ ЗАМЕЩЕНИЯ КОСТНЫХ ДЕФЕКТОВ

П.А. Крохичева, Д.Р. Хайрутдинова, М.А. Гольдберг, А.С. Фомин,
А.М. Сенцова, В.С. Комлев

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

В настоящее время существует большое разнообразие видов и вариантов костной пластики, при которых костные дефекты одномоментно замещаются, либо создаются условия для постепенного замещения дефекта вновь образующейся костной тканью. Однако, несмотря на достигнутый успех в данной сфере, научные исследования не теряют своей актуальности в связи с уникальностью строения костной ткани.

Разработка научных основ создания новых композиционных магний-кальций фосфатных цементных (МКФЦ) материалов, предназначенных для замещения и регенерации костных тканей, является актуальной задачей современного материаловедения. Благодаря уникальному составу цементных порошков они имеют ряд преимуществ перед традиционными костными цементами на основе кальция. В-первых, костные цементы на основе фазы Станфилдит ($Mg_3Ca_3(PO_4)_2$) имеют более высокую биосовместимость с костной тканью, что позволяет им лучше интегрироваться с окружающей тканью и обеспечивать более быстрый процесс регенерации. Применение современных методов малоинвазивной хирургии лечения костных дефектов с использованием костных цементов позволяет снизить риск осложнений, что в свою очередь сокращает время реабилитации и повышает качество жизни пациента.

В данной работе описана технология получения цементного материала на основе системы $CaO-MgO-P_2O_5$ с соотношением $(Ca+Mg)/P=1.67$ с замещением 60 мол.% Mg в структуре, допированного катионами гадолиния в количестве 0.1, 0.5 и 1.0% массовой доли. Синтез исходного цементного порошка проводился методом совместного осаждения водного раствора солей $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, катионы вводились в виде раствора соли $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Была подобрана и синтезирована затворяющая цементная жидкость на основе 3,5М раствора NaH_2PO_4 с контролируемым уровнем pH 4.0 ± 0.1 . Был произведён полный спектр исследования структурно-фазового состава, физико-химических, механических и биологических свойств полученных цементных материалов. Методом электронного парамагнитного резонанса, было показано, что катион Gd встраивается в решётку станфилдита и имеет структурное координирование в позиции > 6 (рис.1, а). Допирование материала катионами Gd в количестве 1.0 масс.% приводит к увеличению интенсивности фотолюминесценции фазы Станфилдит, а введение катионов Gd в количестве 0.5 масс.% приводит к уменьшению интенсивности люминесценции в зоне видимого спектра (рис.1, б).

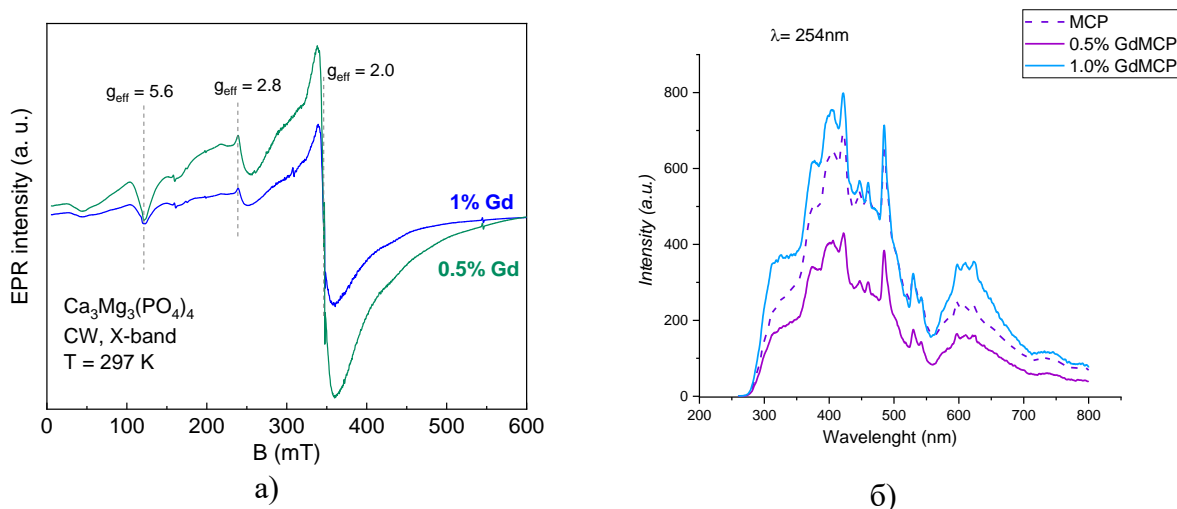


Рисунок 1. Результаты физико-химических свойств материалов на основе фазы Станфилдит: а- спектр ЭПР образца, содержащего 0.5% и 1.0 масс.% Gd, зарегистрированный при комнатной температуре в X-диапазоне (9,6 ГГц). б- спектр фотолюминесценции при длине возбуждения 254 нм, спектр излучения состоит из широкой зоны с пиками от 300 нм до 650 нм.

Полученные новые цементные материалы основе фазы Станфилдит с добавлением катионов Gd^{3+} в количестве 0.5 масс. % и 1.0 масс.%, характеризуются новой цементирующей фазой- Ньюберит $MgHPO_4 \times 3(H_2O)$. Показано, что введение Gd^{3+} способствует уменьшению времени схватывания до 5-7 мин. Полученные цементные материалы не обладают термическим эффектом и обладают нейтральным уровнем pH. Гадолиний не влияет на прочность полученных материалов, среднее значение прочности при сжатии 17 ± 2 МПа. Введение Gd^{3+} приводит к увеличению растворимости цементных материалов до 15 масс.% (0.5масс% Gd) микроструктура становится более пористой. По результатам биоиспытаний выявлено, что цементные материалы не токсичны и биосовместимы, обладают умеренными матричными свойствами, что делает их перспективным материалом для восстановления костной ткани.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-63-10056, <https://rscf.ru/project/23-63-10056/>.

e-mail: polinariakroh@gmail.com

НОВЫЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ АП-КОНВЕРСИОННЫХ НАНОЧАСТИЦ $\text{NaYF}_4:\text{Yb/Er}$

Р.М. Гатаулина, А.Н. Солодов, В.Г. Никифоров, Р.Р. Амиров, А.Г. Шмелев

Казанский физико-технический институт КазНЦ РАН

Часто в биомедицине УФ-излучение применяется для возбуждения различных фотоактивных систем, которые используются в качестве сенсоров, для биовизуализации, фотодинамической терапии и транспорта лекарств. В связи с этим было разработано множество фотоактивных систем, таких как структуры фотоклеток и ДНК-наночастиц. При этом следует отметить, что ультрафиолетовое излучение является крайне вредным и имеет малую глубину проникновения в биоткани, что затрудняет его применение *in vivo* и клиническое использование. Напротив, ближний инфракрасный (БИК) свет в качестве возбуждения гораздо больше подходит для биологического применения из-за его глубокого проникновения в ткани и минимального фотовоздействия на биологические клетки. Таким образом, сенсор, преобразующий БИК-излучение в видимое и УФ-излучение и при этом обладающий хорошей биосовместимостью, удобством в эксплуатации и воспроизводимостью, стал предметом интенсивных исследований.

Наночастицы на основе фторидной матрицы NaYF_4 , допированные редкоземельными ионами ($\text{NaYF}_4:\text{Ln}$), зарекомендовали себя как надежные ап-конверсионные системы. Помимо этого, они обладают такими важными достоинствами, как низкая токсичность, высокая фотостабильность и минимальное фотообесцвечивание, и потому чрезвычайно перспективны для преобразования БИК-излучения в УФ- и видимый свет. $\text{NaYF}_4:\text{Ln}$ могут быть легко получены методами совместного осаждения и термического разложения. Последний метод является наиболее привлекательным, так как позволяет контролировать форму, состав, размер, дисперсность и кристалличность получаемых наночастиц. Однако этот метод достаточно сложен в реализации и состоит из множества стадий. Этот подход может быть упрощен путем применения нового типа прекурсоров: ацетилацетонатов Ln и фтороацетилацетоната иттрия. Данная работа направлена на апробацию нового метода получения $\text{NaYF}_4:\text{Ln}$, основанного на термическом разложении ацетилацетонатов Ln и фтороацетилацетоната иттрия. На основе разработанного подхода получены и охарактеризованы ап-конверсионные наночастицы разного состава: $\text{NaYF}_4:\text{Yb/Er}$, $\text{NaYF}_4:\text{Yb/Ho}$, $\text{NaYF}_4:\text{Yb/Tm}$, определены их структурные и люминесцентные характеристики.

Благодарность: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-42-10012, <https://rscf.ru/project/23-42-10012/>)

e-mail: ramigataullina1999@gmail.com

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ $\text{Na}_6\text{Mo}_{11}\text{O}_{36}$, ИХ СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

А.Ф. Бондарева,^{a,б} М.А. Артемьева,^{a,б} В.Д. Григорьева^a

а) *Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН, Новосибирск 630090, Россия*

б) *Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск 630090, Россия*

В 2004 году было открыто новое соединение в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ с высоким содержанием молибдена - $\text{Na}_6\text{Mo}_{11}\text{O}_{36}$ [1]. Кристаллы молибдатов широко используются в качестве сцинтилляционных детекторов ионизирующего излучения в практических и фундаментальных целях. В области исследований нейтрино большой интерес представляют работы по поиску и регистрации безнейтринного двойного бета-распада – процесса, теоретически предположенного для ряда ядер, одним из наиболее перспективных из которых является изотоп ^{100}Mo .

Целью настоящей работы является изучение свойств кристаллов $\text{Na}_6\text{Mo}_{11}\text{O}_{36}$, выращенных низкоградиентным методом Чохральского в разных направлениях роста.

Метод Чохральского с низким температурным градиентом представляет собой модификацию классического метода, используемого для выращивания оксидных монокристаллов рекордных размеров и оптического качества. Низкий температурный градиент 0,05-1,0 К/см позволяет уменьшить термоупругое напряжение и сократить количество дефектов.

Кристаллы $\text{Na}_6\text{Mo}_{11}\text{O}_{36}$ желтоватые, прозрачные (рис.1), проявляют люминесценцию при комнатной температуре, которая усиливается с понижением температуры. Выращенные кристаллы огранены 6 плоскостями.



Рисунок 1 Кристалл $\text{Na}_6\text{Mo}_{11}\text{O}_{36}$, 70 мм

1. Bramnik K. G., Ehrenberg H. Study of the $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ System. $\text{Na}_6\text{Mo}_{11}\text{O}_{36}$ —a New Oxide with Anatase-related Structure, and the Crystal Structures of Na_2MoO_4 //Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 2004. – Т. 630. – №. 8-9. – С. 1336-1341.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 23-23-10068 и гранта Новосибирской области № р-49 (<https://rscf.ru/project/23-23-10068>).

e-mail: a.bondareva2@g.nsu.ru

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ОРТОФОСФАТЫ ЦЕРИЯ И МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ: СИНТЕЗ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Д.Н. Васильева,^{а,б} Т.О. Козлова^б

а) Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»

б) Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Среди кристаллических ортофосфатов церия(IV) известно всего 14 достоверно охарактеризованных фаз. Несмотря на малоизученность данного класса соединений, ряд исследований указывает на высокий потенциал их использования в качестве УФ-фильтров ввиду высоких показателей биосовместимости и фотопротекторной активности. Среди церийсодержащих соединений подобная сфера применений упоминается также для нанокристаллического CeO_2 , ортофосфата церия(III) CePO_4 или их композитов.

Целью данной работы стало проведение комплексного сравнительного анализа солнцезащитных свойств ортофосфатов церия (III и IV), композитов $\text{CeO}_2/\text{CePO}_4$ и нанокристаллического CeO_2 в качестве эталона.

В ходе экспериментов, нанокристаллический CeO_2 растворяли в ортофосфорной кислоте при 80°C . Полученный церийфосфатный раствор заливали водой с формированием монолитного геля, который затем подвергали гидротермальной обработке при 180°C в течение суток. Выпавший осадок промывали дистиллированной водой в течение двух недель и высушивали при 60°C . В результате был получен кристаллический ортофосфат-гидроортофосфат церия(IV) состава $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$. Образец $\text{Ce}^{\text{III}}\text{PO}_4$ был получен путем отжига образца $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ при 1000°C . Композиты на основе CeO_2 и CePO_4 были получены в результате вымачивания $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ в 1 М водном растворе NaOH в течение 48 или 96 часов с последующим отжигом продуктов вымачивания при 700 или 1000°C . Таблица 1 показывает соотношение фаз в полученных продуктах. Достоверность всех продуктов подтверждали результатами РФА, РЭМ, РСМА и ИК.

Таблица 1. Условия синтеза и массовые доли CeO_2 и CePO_4 в композитах.

Образец	Время вымачивания $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ в 1 М NaOH (ч)	Температура отжига продуктов вымачивания ($^\circ\text{C}$)	Доля CeO_2 , масс. (%)	Доля CePO_4 , масс. (%)
Ce-48-700	48	700	94,3 \pm 0,6	5,7 \pm 0,2
Ce-48-1000	48	1000	82,5 \pm 0,7	17,4 \pm 0,7
Ce-96-700	96	700	100	не обнаружено
Ce-96-1000	96	1000	85,6 \pm 0,9	14,3 \pm 1,0

Для оценки солнцезащитных свойств были измерены солнцезащитный фактор (SPF), UVAPF, их отношение UVAPF/SPF и критическая длина волны модельных суспензий рассматриваемых образцов. Итоговые значения отражены в Таблице 2.

Таблица 2. Показатели SPF, UVAPF, их отношение и критическая длина волны ортофосфатов церия, CeO_2 и композитов $\text{CeO}_2/\text{CePO}_4$.

Образец	SPF	UVAPF	UVAPF/SPF	$\lambda_{\text{крит}}$, нм.
CePO_4	1,0	1,0	1,0	395
$\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$	2,9	2,5	0,9	381
Ce-48-700	1,8	1,8	1,0	386
Ce-48-1000	1,4	1,4	1,0	385
CeO_2	2,9	2,7	0,9	382
Ce-96-700	1,7	1,7	1,0	385
Ce-96-1000	1,5	1,5	1,0	386

Значения солнцезащитного фактора для исследованных образцов напрямую зависят от интенсивности поглощения УФ-излучения и варьируются от 2,9 до 1. Наивысшее значение SPF 2,9 зарегистрировано для ортофосфата церия(IV) $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$, что близко к показателю CeO_2 .

Обнаружено, что образец CePO_4 , демонстрирующий наименьшее значение SPF, также не обладает какой-либо фотокаталитической активностью. В то же время образцы CeO_2 и $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$ имеют почти одинаковую скорость фоторазложения метиленового синего, которая примерно в десять раз ниже соответствующего значения для TiO_2 . Композит Ce-48-700 продемонстрировал более высокие показатели фотокаталитической активности, чем CeO_2 , что может быть связано с окислительно-восстановительными переходами между Ce^{3+} и Ce^{4+} .

На основе полученных данных можно сделать вывод, что ортофосфат церия(IV) $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$ является более предпочтительным для использования в составе солнцезащитных средств, чем ортофосфат церия(III) или $\text{Ce}(\text{IV})/\text{Ce}(\text{III})$ композиты.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-10088, <https://rscf.ru/project/23-73-10088/>

e-mail: dnvaseleva_1@edu.hse.ru

НОВЫЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ЛЮМИНОФОРЫ $\text{MYF}_4:\text{Eu}^{3+}$, $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$

К.С. Причислый, А.С. Мерещенко

СПбГУ, кафедра лазерной химии и лазерного материаловедения

В современной науке активно исследуются кристаллические наноматериалы неорганических веществ, легированных ионами лантаноидов. Изучение подобного рода соединений показало возможность их применения в качестве люминесцентных термометров, фотокатализаторов и сенсоров биологически важных веществ за счет проявления ими магнитных и люминесцентных свойств. Особый интерес представляет использование подобных веществ в медицине для терапии и диагностики различных заболеваний на ранних стадиях, в том числе рака, а также неинвазивной диагностики тканей с использованием МРТ. Из фторидных соединений редкоземельных элементов, наиболее хорошо изучены соединения типа $\text{NaY}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_4$, легированные ионами различных лантаноидов, имеющие различные люминесцентные, магнитные и морфологические свойства в зависимости от лантаноида и его содержания в веществе. Обзор литературы показал, что наноматериалы типа $\text{NaY}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_4$, содержащие другие щелочные металлы помимо натрия, изучены слабо. Поэтому, в нашей работе была поставлена цель – синтезировать и изучить свойства люминофоров состава $\text{MYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ ($\chi(\text{Eu}) = 0\text{--}100$ ат. %).

Наночастицы были синтезированы гидротермальным методом при температуре 180 °С. Было показано, что фазовый состав меняется в зависимости от щелочного металла и концентрации европия. Образцы $\text{KYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ имеют кубическую сингонию, структурный тип KY_3F_{10} вне зависимости от концентрации европия. Образцы $\text{RbYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ имеют орторомбическую сингонию, структурный тип RbSm_2F_7 при концентрации европия 0–10% и кубическую сингонию, структурный тип $\text{RbSm}_3\text{F}_{10}$ при концентрации европия 20–100%. Образцы $\text{CsYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ имеют орторомбическую сингонию, структурный тип CsY_2F_7 при концентрации европия 0–80% и гексагональную сингонию, структурный тип EuF_3 при концентрации европия 100%. Также для образцов с цезием при 80% содержания европия наблюдалась примесь структурного типа YF_3 гексагональной сингонии. Параметры элементарной ячейки почти не меняются у веществ одной фазы и сильно меняются при переходах к другим фазам.

Анализ спектра люминесценции показал, что при возбуждении на 395 нм все образцы проявляют люминесценцию, соответствующую f-f переходам иона Eu^{3+} . Для каждой серии образцов максимум интенсивности соответствует содержанию ионов европия 30 ат. %. Спектры люминесценции каждой серии образцов указывают на уникальную тонкую структуру полос люминесценции в зависимости от фазы.

Для каждой кристаллической фазы с возрастанием концентрации европия наблюдается монотонный рост среднего размера частиц. Самые маленькие частицы наблюдаются для образцов с калием: 20–60 нм в диаметре. Частицы образцов с

рубидием имеют диаметр 20–220 нм. Частицы образцов с цезием имеют диаметр 60–2000 нм.

Благодарности: Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Нанотехнологии», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Криогенный отдел», «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Инновационные технологии композитных наноматериалов», «Магнитно-резонансные методы исследования». Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – докторов наук (МД-1191.2022.1.3).

e-mail: st106276@student.spbu.ru

**ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ,
ФОРМИРУЮЩИХСЯ В СИСТЕМАХ
Ln(NO₃)₃ – N,N-ДИМЕТИЛАЦЕТАМИД – H₂O, КАК ПРЕКУРСОРОВ
ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ОКСИДОВ РЗЭ МЕТОДОМ «ГОРЕНИЯ
РАСТВОРОВ»**

М.С. Полухин,^а И.А. Караваев,^а Е.В. Савинкина,^а Г.А. Бузанов,^б
А.С. Кубасов,^б М.С. Григорьев^в

*а) Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, МИРЭА –
Российский технологический университет, Москва, Россия*

*б) Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва,
Россия*

*в) Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва,
Россия*

Получение оксидов РЗЭ в мелкодисперсном, особенно в наноразмерном состоянии представляет большой интерес для получения целого ряда функциональных материалов, таких как люминофоры [1], катализаторы [2], полупроводниковые материалы [3], твердотельные топливные элементы (ТОТЭ) [4] и др.

Одним из методов получения мелкодисперсных и наноразмерных оксидов РЗЭ является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в модификации «горения растворов» (solution combustion synthesis). Особенностью данного метода является одновременное присутствие в молекуле соединения, подвергаемого термолитизу, как окислителя (например, нитраты РЗЭ), так и восстановителя (органических молекул, выполняющих роль топлива), что является предпосылкой для протекания внутримолекулярной ОВР. В качестве восстановителей обычно используют гидроксикислоты, глицин, карбамид и некоторые другие амиды [5, 6]. При этом в литературе практически отсутствуют данные о составе и строении промежуточных продуктов, образующихся в соответствующих системах.

В настоящей работе представлены условия синтеза, выделения и идентификации координационных соединений, формирующихся в системах Ln(NO₃)₃-DMAA-H₂O (DMAA = N,N-диметилацетамид): [La(DMAA)_{3.7}(NO₃)₃], [Ce(DMAA)₂(NO₃)₄]⁻ [Ce(DMAA)₅(NO₃)₂]⁺, а также [Ln(DMAA)₃(NO₃)₃], где Ln = Pr, Sm, Eu, Tm. Синтез осуществлялся растворением навесок соответствующих кристаллогидратов Ln(NO₃)₃·xH₂O (x = 4–6) в DMAA в мольном отношении 1:4. Для гомогенизации полученной смеси, добавлялось 5–10 мл дистиллированной воды. Кристаллизация целевых продуктов осуществлялась методом изотермического выпаривания при комнатной температуре.

Фазовый и химический состав, молекулярная и кристаллическая структура выделенных продуктов кристаллизации были установлены методами CHN-анализа, РФА, комплексонометрического титрования, ИК-спектроскопии, ESI-масс-спектрометрии, РСА.

Методом РСА были установлены кристаллические и молекулярные структуры выделенных КС. КЧ центральных ионов $\text{Pr}^{3+}/\text{Sm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ равно 9, тип КП – пентагональная бипирамида с двумя раздвоенными вершинами, в элементарной ячейке $[\text{Tm}(\text{DMAA})_3(\text{NO}_3)_3]$ присутствуют два отдельных молекулярных комплекса. Центральный-ион La^{3+} имеет КЧ = 10, тип КП – одношапочный томпсоновский куб с одной расщепленной вершиной. Элементарная ячейка комплекса церия представлена двумя комплексными ионами: $[\text{Ce}(\text{DMAA})_5(\text{NO}_3)_2]^+$ – катионная часть, $[\text{Ce}(\text{DMAA})_2(\text{NO}_3)_4]^-$ – анионная часть, координационные числа соответственно равны 9 и 10, тип КП – пентагональная бипирамида с двумя/тремя раздвоенными вершинами соответственно (рис. 1). Для выделенных координационных соединений в настоящее время проводится изучение термического поведения с целью оптимизации условий получения наноразмерных оксидов РЗЭ.

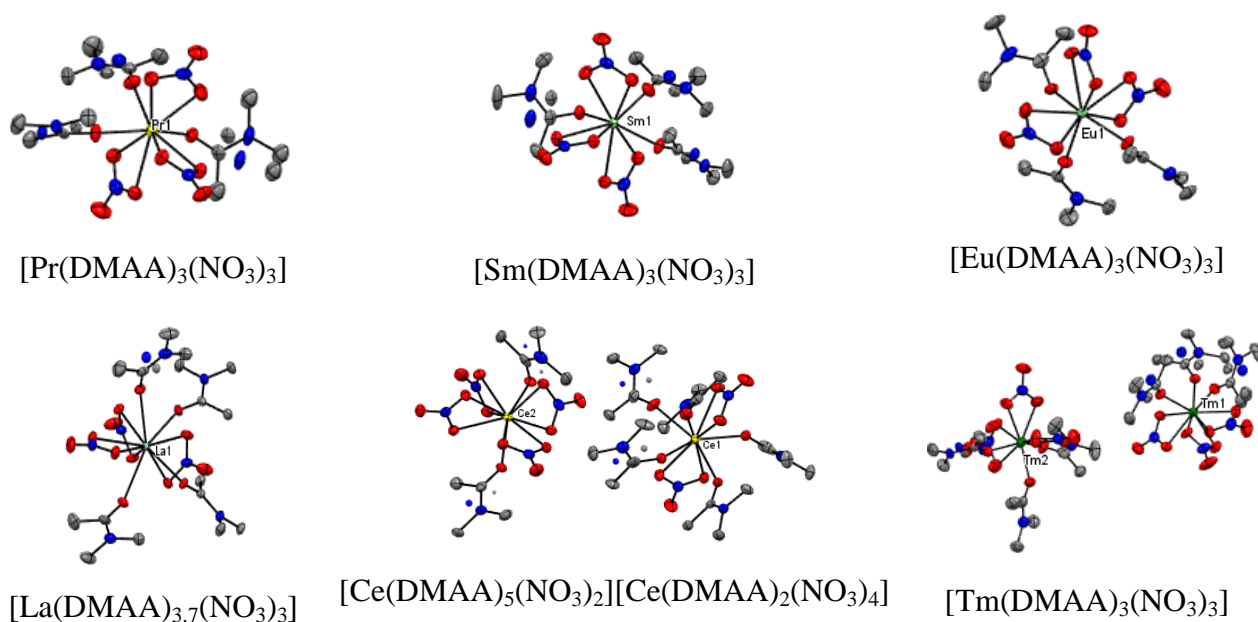


Рис.1. Эллипсоиды тепловых колебаний атомов в выделенных комплексах

Благодарности: работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 23-23-00576).

e-mail: polukhin.max2019@yandex.ru

Список литературы

1. *Shan-Shan et al.* RCS Sustain. 2023. V. 1. P. 38. DOI: 10.1039/D2SU00054G
2. *Gong Y. et al.* J. Adv. Ceram. 2022. V. 11. P. 1499. DOI: 10.1007/s40145-022-0633-z
3. *Amol S. et al.* Chem. Phys. Lett. 2022. V. 796. P. 139555. DOI: 10.1016/j.cplett.2022.139555
4. *Qi Wang et al.* J. Rare Earths. 2022. V 40. P. 1668. DOI: 10.1016/j.jre.2021.09.003
5. *Savinkina E.V. et al.* Polyhedron. 2020. V. 192. P. 114875. DOI: 10.1016/j.poly.2020.114875
6. *Savinkina E.V. et al.* Inorganica Chim. Acta. 2022. V. 532. P. 120759. DOI: 10.1016/j.ica.2021.120759

Синтез и реакционная способность комплексов РЗЭ с новыми иминофосфонамидинатными лигандами

А.Ю. Конохова, М.Ю. Афонин, Т.С. Сухих, С.Н. Конченко

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

Иминофосфонамидинаты $[R^1_2P(NR^2)(NR^3)]^-$ и $[R^1HP(NR^2)(NR^3)]^-$ являются N, N' -донорными хелатирующими лигандами, которые могут выступать хорошей альтернативой циклопентадиенидам. Они позволяют более полно раскрыть потенциал применения комплексов Ln, т.к. имеется возможность относительно легкого введения желаемого функционального заместителя при атоме азота. Поэтому иминофосфонамидинаты в последнее время приобретают всё большую популярность как функциональные лиганды. В данной работе получены новые диамидофосфины ${}^t\text{BuP}(\text{NHMe})_2$ ($\text{H}_2\text{L}^{\text{Mes}}$) и ${}^t\text{BuP}(\text{NHpbt})_2$ (pbt – 2-(фенил)бензотиазол, $\text{H}_2\text{L}^{\text{pbt}}$), литиевые и калиевые соли их депротонированных форм, а также комплексы лантаноидов с ними.

Изучены реакции KHL^{Mes} с хлоридами лантаноидов LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Tm}$) в соотношении 2:1 в присутствии краун-эфира. Установлено, что они приводят к анионным комплексам с двумя иминофосфонамидинатными лигандами $[(\text{HL}^{\text{Mes}})_2\text{Ln}(\text{thf})_x\text{Cl}_2]$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Tm}, x = 0$; $\text{Ln} = \text{Nd}, x = 1$). В аналогичных реакциях без добавления краун-эфира образуются нейтральные комплексы как с двумя иминофосфонамидинатными лигандами $[(\text{HL}^{\text{Mes}})_2\text{LnCl}]_x$ ($\text{Ln} = \text{Y}, x = 1$; $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, x = 2$), так и с одним лигандом – $[(\text{HL}^{\text{Mes}})_3\text{Dy}_3\text{Cl}_6(\text{thf})_2]$ и $[(\text{HL}^{\text{Mes}})\text{Tm}(\text{thf})\text{Cl}_2]_2$.

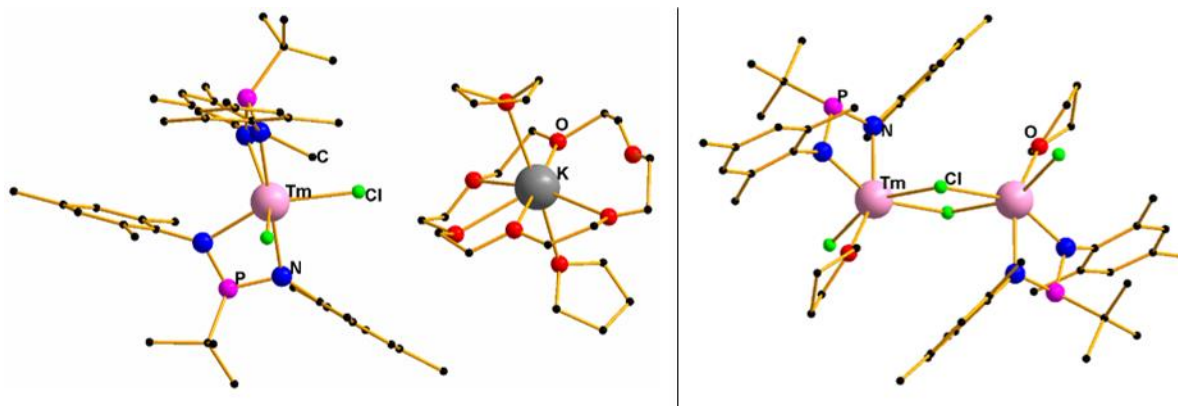


Рис. 1. Структура комплексов $[(18\text{-crown-6})\text{K}(\text{thf})_2][(\text{HL}^{\text{Mes}})_2\text{TmCl}_2]$ и $[(\text{HL}^{\text{Mes}})\text{Tm}(\text{thf})\text{Cl}_2]_2$

В реакции YCl_3 с $\text{K}_2\text{L}^{\text{pbt}}$ был выделен биядерный комплекс с необычным иминофосфонамидинатным лигандом $\{[\text{Y}(\text{thf})(\text{Cl})(\mu\text{-O}-(\text{CH}_2)_4\text{-P}({}^t\text{Bu})(4\text{-N-pbt})_2)]_2\}$, образовавшемся в результате разрыва связи C-O в молекуле ТГФ и присоединения фрагмента $\{\text{O}-(\text{CH}_2)_4\}$ алкильным хвостом к фосфору. При этом атом кислорода координируется к двум атомам иттрия по мостиковому типу.

Таким образом, разработаны методики синтеза двух новых диамидофосфинов, с депротонированными формами которых синтезирован ряд комплексов лантаноидов.

e-mail: konokhova@niic.nsc.ru

Гидридные комплексы Yb(II), Ca(II), стабилизированные объемным карбазольным лигандом, каталитическая активность в гидросилилировании пиридинов и хинолинов

М.А. Богачев,^a А.Н. Селихов,^a А.А. Трифионов^{a,б}

а) *Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, 603137, Н. Новгород, ул. Тропинина 49.*

б) *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119334, Москва, ул. Вавилова 28.*

Гидридные комплексы “тяжелых” щелочноземельных металлов и двухвалентных лантаноидов представляют собой уникальные объекты исследования ввиду их высокой реакционной способности, обусловленной наличием высоко-поляризованных связей М-Н. Карбазольная платформа кажется многообещающей для синтеза гидридных комплексов за счет некоторых ее свойств, таких как донорный характер аниона, отсутствие путей для внутримолекулярной СН-активации, легкое модулирование стерических свойств лиганда методами молекулярного дизайна, монодентатность и как следствие – возможность создания низкокоординационных гидридов.

В данной работе было синтезировано 4 объемных карбазола, различающихся стерико-электронными свойствами (*t*Bu)₂CarbHPh₂, (*t*Bu)₂CarbHAr₂ (Ar = **a** 3,5-*t*Bu₂Ph, **b** 1,3,5-*i*Pr₃Ph, **c** 1,3,5-Cy₃Ph). На базе (*t*Bu)₂CarbHAr₂ (Ar = **a** 3,5-*t*Bu₂Ph) синтезированы гидридные комплексы Yb(II) и Ca(II) [((*t*Bu)₂CarbAr₂)MН]₂ (**1**, **2**, рис.1). Установлено, что в кристаллической форме комплексы **1** и **2** имеют димерное строение с мостиковыми гидрид-ионами, ионы металлов имеют псевдо-тетраэдрическое окружение, насыщение координационной сферы металлов достигается за счет межмолекулярной координации молекулы толуола на металл, который выступает средой проведения реакции. Это первый пример координационно-ненасыщенных гидридов иттербия и кальция.

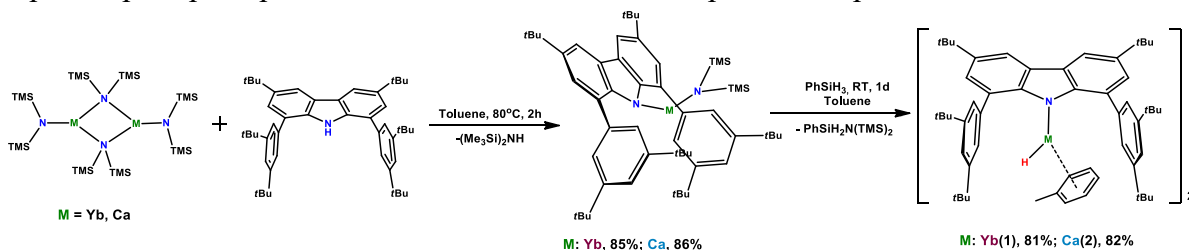


Рис.1. Синтез гидридных комплексов Yb(II) и Ca(II).

В реакциях каталитической деароматизации были исследованы взаимодействия гетероциклических субстратов с PhSiH₃ в присутствии 2 мольных % гидридных комплексов **1** и **2**. Аннелированные гетероциклы легко дают продукты присоединения силана по положениям 1,2- гетероцикла при комнатной температуре в течение 24 часов, либо при 60°C в течение 2 часов. При увеличении температуры до 90°C наблюдается обратный процесс восстановления ароматичности пиридинового кольца с элиминированием исходного PhSiH₃.

Благодарности: работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 23-73-10148

e-mail: mbogachev2000@gmail.com

СИНТЕЗ $\{Zn_2Ln_2\}$ СМЕШАННОКАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ С АНИОНАМИ БЕНЗОЙНОЙ И ПЕНТАФТОРБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТ

А.Е. Болотько,^{а,б} М.А. Шмелев,^б А.С. Чистяков,^б Е.А. Варакина,^в И.В. Тайдаков,^в
А.А. Сидоров,^б И.Л. Ерёменко^б

а) Национально-исследовательский университет «Высшая школа экономики»,
факультет химии, Москва, Россия

б) Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии
наук, Москва, Россия

в) Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, Москва, Россия

Координационные соединения лантанидов могут быть применены в производстве люминесцентных датчиков, лазеров, диодов, в катализе, биомедицинской визуализации, а также в качестве сенсоров. Введение в структуру комплексов лантанидов d-блока – ионов металлов с заполненным d-подуровнем и ароматических органических лигандов – может значительно повышать эффективность люминесценции за счёт «эффекта антенны» [1]. Введение анионов нескольких ароматических кислот различной природы в структуру комплексов способствует стабилизации кристаллической структуры из-за возникновения нековалентных взаимодействий [2], а также может приводить к значительному повышению квантовых выходов фотолюминесценции [3].

В рамках работы были получены бензоатно-пентафторбензоатные комплексы $[Zn_2Ln_2(bz)_{5.4}(pfb)_{4.6}(phen)_2]$ ($Ln = Eu(1Eu), Tb(1Tb), Gd(1Gd)$; bz – анион бензойной кислоты; pfb – анион пентафторбензойной кислоты; phen – 1,10-фенантролин), а также их гомоанионные аналоги $[Zn_2Ln_2(bz)_{10}(phen)_2]$ ($Ln = Eu(2Eu), Tb(2Tb)$) и $[Zn_2Ln_2(pfb)_{10}(phen)_2]$ ($Ln = Eu(3Eu), Tb(3Tb)$). При повышении температуры кристаллизации образовывалось смешаннокарбоксилатное соединение $[Zn_2Ln_2(bz)_{3.5}(pfb)_{6.5}(phen)_2]$ (**4**). Полученные соединения были охарактеризованы методами РСА, РФА, СНН-анализа, ИК-спектроскопии. При синтезе **1** варьирование соотношения реагентов не приводит к получению смешаннокарбоксилатных соединений другого состава. В структуре соединений **1** заселенности четырех анионов являются нецелочисленными, одновременно одну позицию в структуре комплекса занимают bz- и pfb-анионы, причем заселенности атомов водорода и фтора изменяются при варьировании условий кристаллизации. Показано, что одновременная координация bz- и pfb-анионов к иону РЗЭ (Eu, Tb, Gd) в сочетании с 1,10-phen приводит к возникновению множественных нековалентных взаимодействий (C-H \cdots F, C-F \cdots π , $\pi\cdots\pi$), стабилизирующих кристаллическую упаковку. Выявлено, что в случае смешаннокарбоксилатных комплексов **1Eu** и **1Tb** наблюдается повышение квантовых выходов люминесценции до 50% для **1Eu**, что на 11% и 9% больше, чем для **2Eu** и **3Eu**, соответственно, и до 54% для **1Tb**, что на 12% и 9% больше, чем для **2Tb** и **3Tb** и повышение времен жизни (до 1,71 мс при 300К для **1Eu** и **1Tb**).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 22-73-10192).

1. Уточникова В.В., Кузьмина Н. П., *Координационная химия*. **2016**, 42, 640.

2. Cockcroft J., Rosu-Finsen A., Fitch A., Williams J., *CrystEngComm*. **2018**, 20, 6677.

3. Melo L. L. S., Castro Jr G. P. et al. *Inorganic Chemistry*. **2019**, 58(5), 3265.

Влияние структуры макроциклических лигандов на основе дииминных производных (тия)каликс[4]аренов на строение и свойства моноядерных комплексов с катионами Ln (III)

Стрельникова Ю.В.,^{а,б} Овсянников А.С.,^а Дороватовский П.В.,^в Заполоцкий Е.Н.,^г Бабайлов С.П.,^г Богомяков А.С.,^д Низамеева Г.Р.,^а Губайдуллин А.Т.,^а Литвинов И.А.,^а Соловьева С.Е.,^а Антипин И.С.^{а,б}

а) Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ КазНЦ РАН, г. Казань, Россия

б) Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия

в) Национальный Исследовательский центр «Курчатовский институт», г. Москва, Россия

г) Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия

д) Институт «Международный томографический центр» СО РАН, г. Новосибирск, Россия

Комплексы лантанидов – перспективный класс функциональных материалов с привлекательными магнитными, оптическими и каталитическими свойствами [1]. Они вызывают интерес, благодаря своему структурному разнообразию и потенциальному применению в области хранения информации в качестве кубитов и разработке спинтронных устройств [2], функционализации светодиодов и OLED, синтеза наноматериалов, функционализации наноматериалов, магнитооптических композитов и люминесцентных датчиков температуры [3].

Использование (тия)каликс[4]аренов в качестве лигандов для металл-органических структур особенно привлекательно благодаря их способности существовать в различных конформациях (*конус*, *частичный конус*, *1,2-альтернат*, *1,3-альтернат*), а также широким возможностям их функционализации как по нижнему, так и по верхнему ободу [4]. Так, в конформации *конус* незамещённые каликс[4]арены образуют координационный центр, состоящий из четырёх близкорасположенных гидроксильных групп, что создаёт благоприятные условия для образования кластерных комплексов с ионами лантанидов [5]. В то же время, введение двух дистальных заместителей, содержащих терминальные связывающие группы на нижний обод макроцикла позволяет создавать дополнительный координационный центр, сохраняя при этом две гидроксильные группы свободными, тем самым расширяя координационные возможности лиганда. К примеру, в качестве дополнительного координационного центра могут выступать N,O-донорные иминофенольные фрагменты – производные оснований Шиффа, демонстрирующие ярко-выраженную координирующую способность по отношению к катионам *d-f*-металлов [6].

В данной работе представлен синтез новых лигандов на основе дизамещенных ииминных производных (тия)каликс[4]арена, содержащих различные донорно-

акцепторные заместители в орто-/пара- положениях по отношению к ОН-группе в структуре иминофенольного заместителя, и их моноядерных комплексов Dy(III) и Er(III). Структура полученных комплексов установлена с помощью порошкового и монокристалльного РСА. Показано, что координационное окружение ионов лантанидов можно настраивать, варьируя природу макроцикла, что также отражается на их магнитных свойствах. Исследование полученных образцов методом магнитометрии показало наличие медленной магнитной релаксации у атомов диспрозия в случае моноядерного комплекса на основе азопроизводного каликс[4]арена **3d** (Рисунок 1). Методами динамического ЯМР изучена зависимость лантанид-индуцированных сдвигов (структурных переходов связанных с катионами Er(III)) от температуры в комплексе **4a-Er**. Кроме этого, установлено, что комплекс **4a-Er** образует однородные (сплошные) плёнки толщиной 105-110 нм при нанесении на пластинки оксида кремния, что потенциально может быть использовано в дальнейшем в области интегральной фотоники и оптоэлектроники для передачи данных.

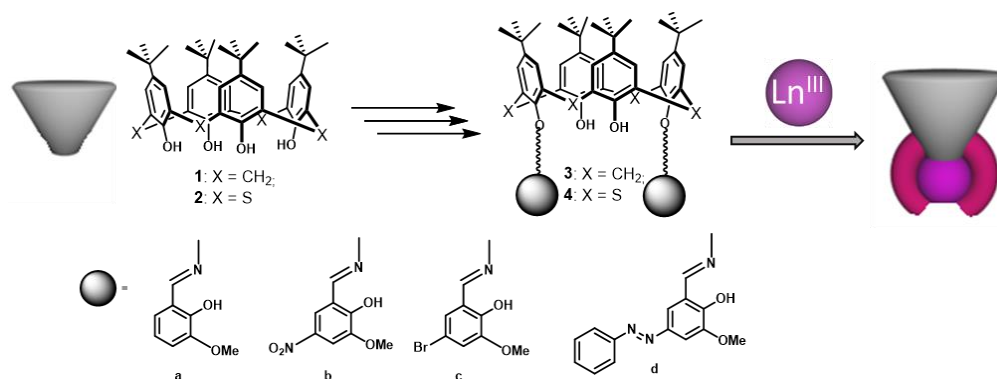


Рисунок 1. Целевые производные (тия)каликс[4]арена и структурный мотив комплексов с Ln (III).

Литература

- [1]. Qu Y. X., Liao P. Y., Chen Y. C., Tong M. L. *Coord. Chem. Rev.* **2023**, 475, 214880.
- [2]. Vieru V., Gómez-Coca S., Ruiz E., Chibotaru L. F. *Angew. Chem.* **2023**. e202303146.
- [3]. I. F. Costa, L. Blois, T. B. Paolini, I. P. Assunção, E.E.S. Teotonio, M.C.F.C. Felinto, R.T. Moura Jr., R. L. Longo, W.M. Faustino, L.D. Carlos, O.L. Malta, A.N. Carneiro Neto, H.F. Brito. *Coord. Chem. Rev.* **2024**. 502, 215590.
- [4]. A. Ovsyannikov, S. Solovieva, I. Antipin, S. Ferlay. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 352, 151–186.
- [5]. Wilson L. R., Coletta M., Evangelisiti M., Piligkos S., Dalgarno S. J., Brechin E. K. *Dalton Trans.* **2022**. 51(11),4213-4226.
- [6]. Akine S. *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2012**. 72. 25-54.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант №22-73-10139).

e-mail: JStrelnikova@yandex.ru

Влияние иона лантанида на магнитные свойства гетерометаллических циклопропан-1,1-дикарбоксилатов $\{M^{II}_2Ln^{III}\}$ ($M^{II} = Co-Ni, Ln^{III} = Gd-Lu$)

А.К. Матюхина, Е.Н. Зорина-Тихонова, Д.О. Блинов, Н.Н. Ефимов,
М.А. Кискин, И.Л. Еременко

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Интерес к координационным 3d-4f гетерометаллическим соединениям обоснован перспективой их практического применения в качестве компонентов люминесцентных, магнитных материалов, а также в качестве прекурсоров для получения смешанных оксидов [1-3]. Одной из главных проблем в области молекулярного магнетизма по-прежнему остается неустойчивость к кислороду и влаге воздуха многих комплексов с высокими барьерами перемагничивания.

Комбинированное воздействие кристаллического поля ионов 3d-металла и орбитального вклада ионов лантанида, позволяет получать молекулярные магнетики со значительной анизотропией магнитной восприимчивости и высокими барьерами перемагничивания [4]. Данная работа посвящена синтезу, экспериментальным и теоретическим исследованиям двух типов гетерометаллических ионных комплексов с анионами циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты (H_2cpdc): $\{(NBu_4)_{0.5}[M^{II}(cpdc)_2(H_2O)_2]_2[Dy(H_2O)_8][Na(H_2O)_2]_{0.5} \cdot 5H_2O\}$ ($M^{II} = Co^{II}, Ni^{II}$) и $\{(NBu_4)_{0.5}[M^{II}(cpdc)_2(H_2O)_2]_2[Ln^{III}K_{0.5}(\mu-H_2O)_{1.5}(H_2O)_{8.5}] \cdot 4H_2O\}$ ($M^{II} = Co, Ni, Ln^{III} = Gd-Tb, Ho-Lu$). H_2cpdc , выбранная в качестве лиганда, приводит к образованию водорастворимых и устойчивых на воздухе комплексов. Соединения являются изоструктурными без учета щелочного противоиона, фрагменты $[M^{II}(cpdc)_2(H_2O)_2]_2[Ln^{III}(H_2O)_8]$ формируют H-связанные слои (рис. 1а), разделенные катионами NBu_4^+ , Na^+ или K^+ (рис. 1б). Атомы 3d-металла в ячейке находятся в псевдо-октаэдрическом окружении, атомы лантанида имеют окружение тетрагональной антипризмы.

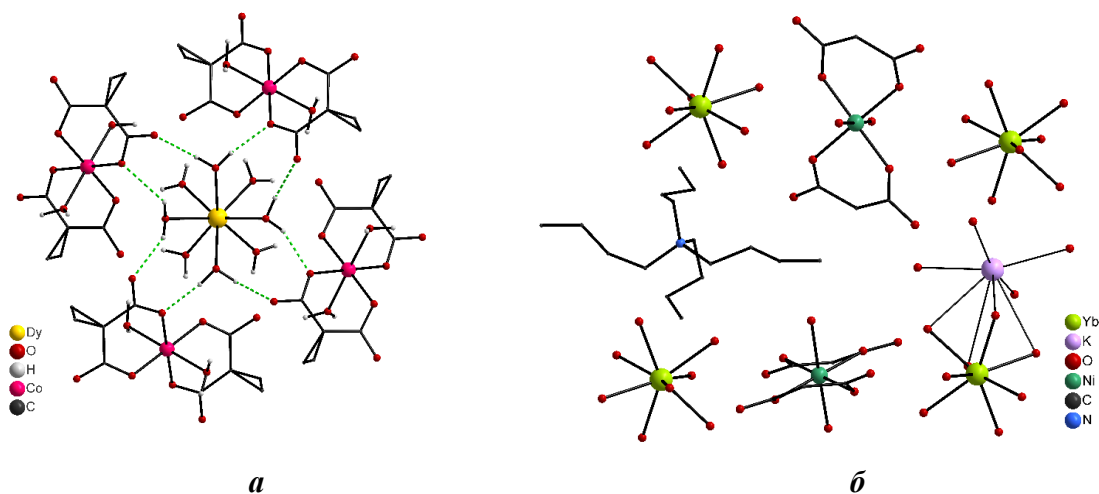


Рис. 1. Фрагмент комплекса $\{Co_2Dy\}$ в плоскости $|0,1,0|$ (а); фрагмент комплекса $\{Ni_2Yb\}$ в плоскости $|-2,-1,0|$ (б). Атомы Н на рисунках частично скрыты для ясности.

Поскольку на магнитное поведение в полученных соединениях оказывают значительное влияние не только собственная анизотропия парамагнитных ионов, но и сильные водородные связи, реализующиеся между M^{II} и Ln^{III} , был проведен анализ данных серий с крамерсовым ионом Co^{2+} и некрамерсовым ионом Ni^{2+} . Например, в случае комплекса $\{Ni_2Er\}$ не наблюдается медленной релаксации, однако $\{Co_2Er\}$ за счет анизотропии иона Co^{2+} демонстрирует ее наличие. Напротив, в обоих комплексах $\{Ni_2Tb\}$ и $\{Co_2Tb\}$ антиферромагнитные обмены полностью подавляют релаксацию. DC/AC измерения и *ab initio* расчеты для $\{Co_2Lu\}$ подтвердили возможность иона Co^{2+} в данном координационном окружении проявлять релаксацию по комбинации механизмов Рамана и прямого в приложенном поле.

[1] Y. Xin, J. Wang, M. Zychowicz et al. // *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 18211–18220.

[2] M.A. Kiskin, E.N. Zorina-Tikhonova, S.V. Kolotilov et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *12*, 1356–1366.

[3] E.S. Bazhina, M.A. Shmelev, J.K. Voronina et al. // *New J. Chem.* **2023**, *47*, 19251–19264.

[4] H.L.C. Feltham, S. Brooker // *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *276*, 1–33.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 19-73-10181-П

e-mail: matyukhinaanya@gmail.com

Синтез нанодисперсного диоксида церия из металл-органических соединений и его постсинтетическая модификация.

Н.М. Никандров,^а Д.М. Цымбаренко^б

а) ФНМ МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

б) Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

Известно, что наночастицы диоксида церия широко используются не только в качестве катализатора окислительных реакций, но и в качестве носителя активной фазы в составе гетерогенных катализаторов. Основной задачей является осуществление контроля за параметрами получаемых наночастиц диоксида церия на этапе синтеза. Решение этой задачи становится возможным при использовании в качестве прекурсоров предорганизованных полиядерных карбоксилатов церия. Эти соединения содержат остовы $[\text{Ce}_6\text{O}_8]^{8+}$ и $[\text{Ce}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$, которые являются структурными аналогами диоксида церия, и стабилизированы органическими лигандами [1].

В настоящей работе разработаны условия воспроизводимого синтеза соединений $\text{Ce}_6\text{O}_8(\text{piv})_8(\text{deta})_4$ и $\text{Ce}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{piv})_{12}(\text{deta})_2$ (piv^- - пивалат-анион, deta – диэтилентриамин), а также наночастиц диоксида церия путем сольвотермальной обработки предорганизованных гексаядерных карбоксилатов церия в диметилформамиде, ацетонитриле, метаноле и изопропаноле. С помощью методов РФА, РСА, ТГА и полного рентгеновского рассеяния с анализом функции парного распределения (PDF) была исследована структура и термическое поведение молекулярных прекурсоров. Установлено, что размеры получаемых наночастиц диоксида церия составляют ~2-3 нм, а удельная площадь поверхности – 97 м²/г (рис.1).

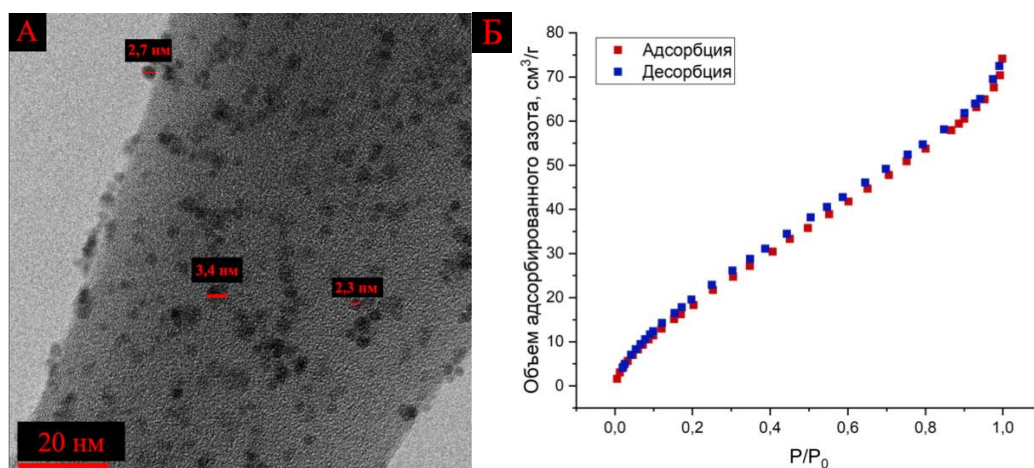


Рисунок 1. А) Изображение, полученное с помощью ПЭМ, наночастиц диоксида церия, синтезированных методом гомогенного гидролиза из $\text{Ce}_6\text{O}_8(\text{piv})_8(\text{deta})_4$. Б) Изотермы адсорбции и десорбции, полученные методом низкотемпературной адсорбции азота на данный образец.

Процесс гидролиза комплекса $\text{Ce}_6\text{O}_8(\text{piv})_8(\text{deta})_4$ был впервые исследован *in situ* методом полного рентгеновского рассеяния с анализом функции парного распределения на лабораторном приборе [2]. Установлено, что выдерживание данного комплекса при 120°C в диметилформамиде в течение 2 часов приводит к постепенному увеличению интенсивности пиков, соответствующих расстояниям Ce–O и Ce–Ce, что соответствует увеличению размеров остова $\{\text{Ce}_x\text{O}_y\}$ и формированию наночастиц диоксида церия.

Методом пропитки наночастиц раствором H_2PdCl_4 был получен высокоэффективный катализатор Pd/CeO₂. Данная система показала высокую каталитическую активность в реакции селективного гидрирования фенилацетилена, при этом селективность по отношению к стиролу составила 92%.

В результате термического разложения цериевого анионного металл-органического каркаса $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{Ce}_2(\text{bdc})_4(\text{DMF})_2](\text{H}_2\text{O})_2$ [3], предварительного пропитанного раствором нитрата меди (II), был получен катализатор CuO/CeO₂. Эффективность полученного катализатора будет протестирована в реакции селективного окисления угарного газа.

Список литературы:

- [1] Grebenyuk D., Martynova I., Tsybarenko D. Self-Assembly of Hexanuclear Lanthanide Carboxylate Clusters of Three Architectures // *Eur J Inorg Chem.* 2019. Vol. 2019, № 26. P. 3103–3111.
- [2] Tsybarenko D. et al. Quick and robust PDF data acquisition using a laboratory single-crystal X-ray diffractometer for study of polynuclear lanthanide complexes in solid form and in solution // *J Appl Crystallogr.* 2022. Vol. 55, № 4. P. 890–900.
- [3] Grebenyuk D. et al. Tuning the Cerium-Based Metal–Organic Framework Formation by Template Effect and Precursor Selection // *ACS Omega.* 2023. Vol. 8, № 50. P. 4839–48404.

Благодарности: к.х.н., с.н.с. Кустову А.Л. и к.х.н., с.н.с. Шестеркиной А.А. за помощь в проведении экспериментов по селективному гидрированию фенилацетилена.

Работа была поддержана грантом РФФ 22-73-10089.

e-mail: tsybarenko@gmail.com

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ EuRECuCh₃ (RE = La–Lu, Sc, Y; Ch = Se, Te)

М.В. Григорьев,^a А.В. Матигоров,^a Е.А. Остапчук,^a Th. Schleid,^b А.В. Русейкина^a

а) Лаборатория теории и оптимизации химических и технологических процессов,
Тюменский государственный университет, Тюмень 625003, Россия

б) Институт неорганической химии, Штутгартский университет, Штутгарт D-70569, Германия

Гетерометаллические халькогениды, содержащие в своем составе *d*- и *f*-элементы перспективны для использования в электрооптике, фотовольтаике, нелинейно-оптических устройствах, в устройствах хранения тепловых данных, а также в качестве фотоанодов в солнечных элементах, полупроводниковых, магнитных, спинтронных и высокоэффективных термоэлектрических материалов.

Соединения EuRECuCh₃ (RE = La–Lu, Sc, Y; Ch = Se, Te) получены в виде поликристаллов и монокристаллов методами восстановительного селенидирования и галогенидного флюса, соответственно. Кристаллические структуры 26 соединений EuRECuCh₃ ромбической сингонии наилучшим образом решены и уточнены в двух пространственных группах *Pnma* и *Cmcm* и четырех структурных типах (СТ): Ba₂MnS₃, BaLaCuS₃, Eu₂CuS₃ и KZrCuS₃.

С уменьшением ионного радиуса RE³⁺ в соединениях EuRECuCh₃ (Ch = Se, Te) уменьшаются объем и параметры элементарной ячейки (э.я.) внутри каждого структурного типа (рис. 1), а так же длина связи *d*(RE–Se) и координационное насыщение RE³⁺.

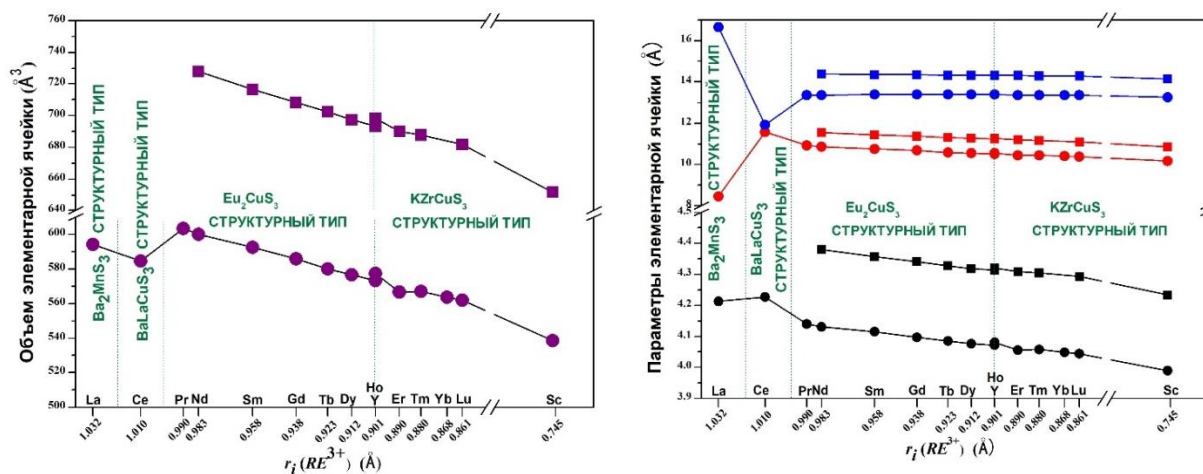


Рисунок 1. Зависимость объема (левый) и параметров (правый) э.я. от ионного радиуса РЗЭ. Обозначения: □ – EuRECuTe₃, ○ – EuRECuSe₃. Цветовые обозначения правого рисунка: черный = *a* (*Cmcm*) и *b* (*Pnma*); красный = *c* (*Cmcm*) и *a* (*Pnma*); синий = оси *b* (*Cmcm*) и *c* (*Pnma*)

Уменьшение rRE^{3+} приводит к кристаллохимическому сжатию двумерных слоев [RECuCh₃]²⁻ и смене координационного полиэдра Eu²⁺. В ряду EuRECuSe₃ происходит постепенное формирование более симметричной структуры в результате

последовательной смены структурных типов: $Ba_2MnS_3 \rightarrow BaLaCuS_3 \rightarrow Eu_2CuS_3 \rightarrow KZrCuS_3$.

В соединениях $EuRECuCh_3$ ($Ch = Se, Te$) установлено наличие искажения в тетраэдрических полиэдрах $CuCh_4$. Степень искажения тетракоординированного окружения катиона Cu^+ охарактеризована с помощью τ_4 -дескриптора. Значения τ_4 $EuCeCuSe_3$ (0.92) и $EuLaCuSe_3$ (0.94) самые низкие среди всех сравниваемых четверных халькогенидов $EuRECuCh_3$ (рис. 2 левый). Значения τ_4 для селенидов и теллуридов $EuRECuCh_3$, имеющих СТ Eu_2CuS_3 , варьируются от 0.95 до 0.98, что указывает на 10–30% искажение $CuCh_4$ от идеального тетраэдра в сторону треугольно-пирамидальной структуры. Значения τ_4 халькогенидов со структурным типом $KZrCuS_3$ близки к 1.00, что указывает на почти идеальное тетраэдрическое координационное окружение. Степень искажения тетраэдрических полиэдров $CuCh_4$ в теллуридах $EuRECuTe_3$ всех структурных типов выше, чем в селенидах $EuRECuSe_3$.

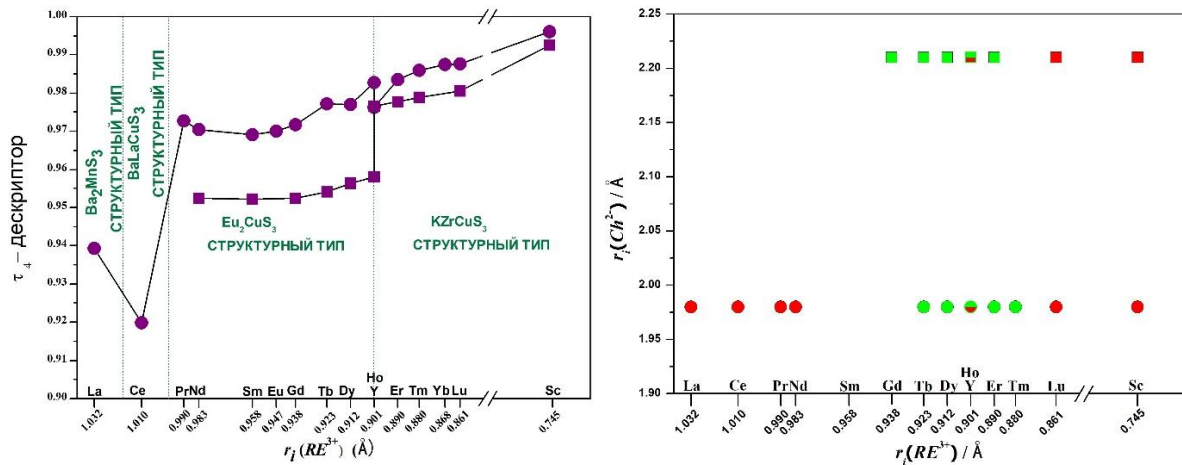


Рисунок 2. Рассчитанные значения τ_4 -дескриптора для полиэдров $[CuCh_4]^{7-}$ в структурах соединений $EuRECuCh_3$ ($RE = La-Lu, Sc, Y; Ch = Se, Te$) (левый). Карта с магнитными переходами (правый). Обозначения: \square – $EuRECuTe_3$, \circ – $EuRECuSe_3$ Цветовые обозначения: красный – ферромагнитный переход; зеленый – ферримагнитный переход

Четверные халькогениды $EuRECuCh_3$ содержат в себе магнитоактивные ионы РЗЭ. Исследованы температурные и полевые зависимости магнитной восприимчивости селенидов и теллуридов. Установлено, что зависящие от внешнего поля магнитные моменты соединений $EuRECuCh_3$ ($Ch = Se, Te$) при комнатной температуре имеют линейный график, соответствующий закону Кюри для парамагнетиков, и отличаются только наклоном линии. Соединения $EuRECuCh_3$ претерпевают переход в ферро- или ферримагнитное состояние при 4-6 К и 4.2-7.9 К, соответственно (рис. 2 правый).

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-00416, <https://rscf.ru/project/24-23-00416/>

e-mail: ma.v.grigorev@utmn.ru

ПОЛИМЕРНЫЕ ТЕТРАКИС-ТРИФТОРАЦЕТАТЫ РЗЭ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК NaGdF₄: Yb, Er, Nd МЕТОДОМ МОСДС

М.А. Бурлакова,^а Д.А. Блинникова,^б Д.М. Цымбаренко^а

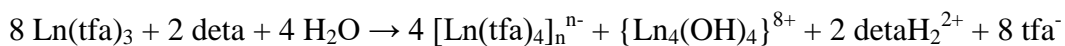
а) Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

б) Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

Синтез и стабилизация полиядерных комплексов РЗЭ заданной архитектуры может производиться путем самоконтролируемого гидролиза органической соли РЗЭ в присутствии органических аминов, которые способны проявлять свойства как хелатирующих лигандов, так и слабых органических оснований. Добавление к растворам карбоксилатов РЗЭ (например, трифторацетатов) аминов (диэтилентриамина, моноэтаноламина и др.) приводит к образованию гелей, содержащих полиядерные фрагменты различной архитектуры и способных служить матрицей для синтеза кристаллических координационных полимеров.

Растворы комплексов металлов широко используются в качестве прекурсоров для синтеза различных функциональных материалов, особенно тонких пленок на основе оксидов или фторидов переходных металлов или редкоземельных элементов. Благодаря схожим электронным конфигурациям и близким атомным радиусам данных элементов возможно получение неорганических пленочных материалов с различными функциональными свойствами, например, up-конвертирующие материалы на основе гексагональной фазы β-NaLnF₄, допированного Er³⁺, Tm³⁺, Nd³⁺, Yb³⁺, Tb³⁺.

В рамках данной работы в условиях самоконтролируемого гидролиза при взаимодействии трифторацетатов РЗЭ с раствором диэтилентриамина (deta) на воздухе в гелеобразной матрице были получены новые координационные полимеры состава {(detaH₂)₂[La₂(tfa)₈]₂(CH₃CN)₅(H₂O)₂}_n, (detaH₂)_n[Ln₂(tfa)₈]_n (Ln = Pr, Nd, Sm и Eu) и изучены условия их образования в системе deta-Ln(tfa)₃. Полученные соединения охарактеризованы методами РСА, РФА, ТГА, полного рентгеновского рассеяния с PDF-анализом и ИК-спектроскопии. Показано одновременное образование гидролизованных и негидролизованных форм в растворе, которое может быть описано схемой:



Нанесены up-конвертирующие тонкие пленки NaGdF₄: Yb, Er, Nd из раствора deta-Ln(tfa)₃, где Ln: = Gd, Yb, Er, Nd. Для полученных пленок изучены некоторые морфологические характеристики и получены спектры люминесценции при длине волны возбуждающего излучения 980 и 808 нм.

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-73-10089.

e-mail: mariia.burlakova@chemistry.msu.ru

НОВЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В КАЧЕСТВЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СЕНСОРОВ

Е.Р. Дудко,^{а,б} Д.И. Павлов,^{а,б} А.С. Потапов^{а,б}

а) Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
Новосибирская область, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 1, 630090

б) Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения
Российской академии наук, Проспект Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) – это новый класс кристаллических пористых материалов. Они состоят из ионов или кластеров металлов, соединенных политопными органическими молекулами (линкерами) в полимерную структуру. В качестве линкеров чаще всего выступают депротонированные остатки карбоновых кислот или азотсодержащие гетероциклические соединения. В течение последних трех десятилетий МОКП привлекают внимание исследователей благодаря широкой сфере их потенциального применения: разделение, очистка и хранение газов, катализ, таргетная доставка лекарств, качественный и количественный анализ и др.

Люминесцентные координационные полимеры представляют особый интерес, поскольку могут быть использованы в качестве сенсоров на различные загрязняющие и опасные вещества: нитросоединения (компоненты взрывчатки), катионы тяжёлых металлов, антибиотики, пестициды. В качестве аналитического сигнала может выступать смещение положения максимума эмиссии, изменение времени жизни, квантового выхода или интенсивности люминесценции (разгорание или тушение). Одним из подходов для синтеза люминесцентных МОКП является использование органических соединений-флюорофоров, например производных бензо-2,1,3-халькагенадиазолов.

В данной работе обсуждается получение нового лиганда – 4,7-(карбоксопиразол-1-ил)бензо-2,1,3-селенадиазола (H_2L_{Se}). На его основе, а также на основе полученных ранее аналогичных производных бензотиа- (H_2L_S) и бензооксадиазола (H_2L_O) был получен ряд координационных полимеров с ионами лантаноидов(III): $[Ln(H_2O)_2(L_O)(HL_O)]$ ($Ln = La, Ce$), $[Ln_2(L_O)_3(H_2O)_6] \cdot 3H_2O$ ($Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$), $[Ln_2(L_O)_3(H_2O)_7]$ ($Ln = Tm, Yb, Lu$), $[Ln_2(L_{S/Se})_2(HL_{S/Se})_2(H_2O)_{12}]$ ($Ln = La, Ce, Pr, Nd$), $[Ln_2(L_{S/Se})_2(HL_{S/Se})_2(H_2O)_4]$ ($Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$). Интересно, что, несмотря на схожие условия синтеза, структуры образующихся соединений совершенно разные (2D-слои, если $X = O$ и 1D-цепочки, $X = S, Se$). Мы предполагаем, что введение атомов серы или селена усиливает нековалентные взаимодействия халькоген-азот между остатками халькогенадиазолов, что и приводит к формированию различных структур.

Все полученные соединения демонстрируют ярко выраженные люминесцентные свойства, квантовый выход для некоторых из них достигает 40 %. Соединение $[La(H_2O)_2(L_O)(HL_O)]$ демонстрирует люминесцентный отклик на присутствие в

растворе катионов Ga^{3+} , Al^{3+} , а также сульфат-анионов (Рис. 1). Для этих аналитов были определены пределы обнаружения: 0,42 μM , 0,70 μM и 0,12 μM , соответственно.

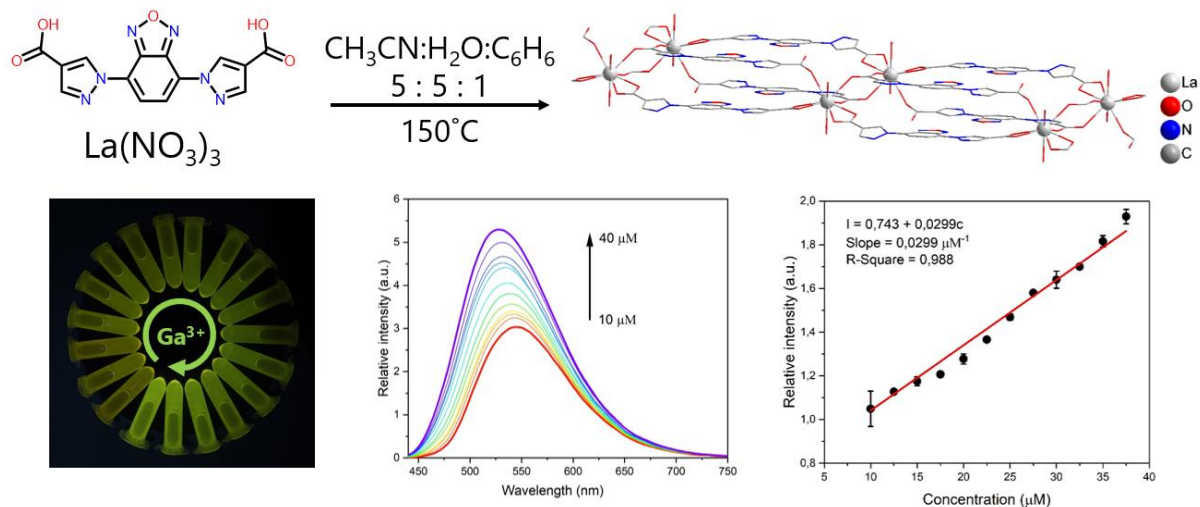


Рис. 1. Синтез и структура $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}_\text{O})(\text{HL}_\text{O})]$ (сверху), а также зависимость интенсивности люминесценции от концентрации Ga^{3+} в растворе (снизу).

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 23-43-00017), <https://rscf.ru/project/23-43-00017/>.

e-mail: dudko_er@mail.ru

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ НА ОСНОВЕ ТЕРЕФТАЛАТОВ ЛАНТАНИДОВ

М.Д. Шаульская, Д.И. Гребенюк, Д.М. Цымбаренко

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

Исследовано новое семейство металл-органических каркасов $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{Ln}_2(\text{bdc})_4(\text{DMF})_2](\text{H}_2\text{O})_2$ (**Ln-MOF**), Ln = La – Er. Структура **Ln-MOF** образована из биядерных centrosимметричных анионных структурных блоков $[\text{Ln}_2(\text{bdc})_4(\text{DMF})_2]^{2-}$, объединенных терефталатными линкерами, в пустотах упаковки которых находятся гости [1]. Несмотря на лантанидное сжатие, структурный тип сохраняется по ряду лантанидов за счёт адаптируемости структуры, проявляющейся в смене структурной функции терефталатного линкера с хелатно-мостиковой на мостиковую при переходе от Ln=La-Sm (тип *La-MOF*, КЧ=9) к Ln=Eu-Er (тип *Dy-MOF*, КЧ=8) (Рис.1).

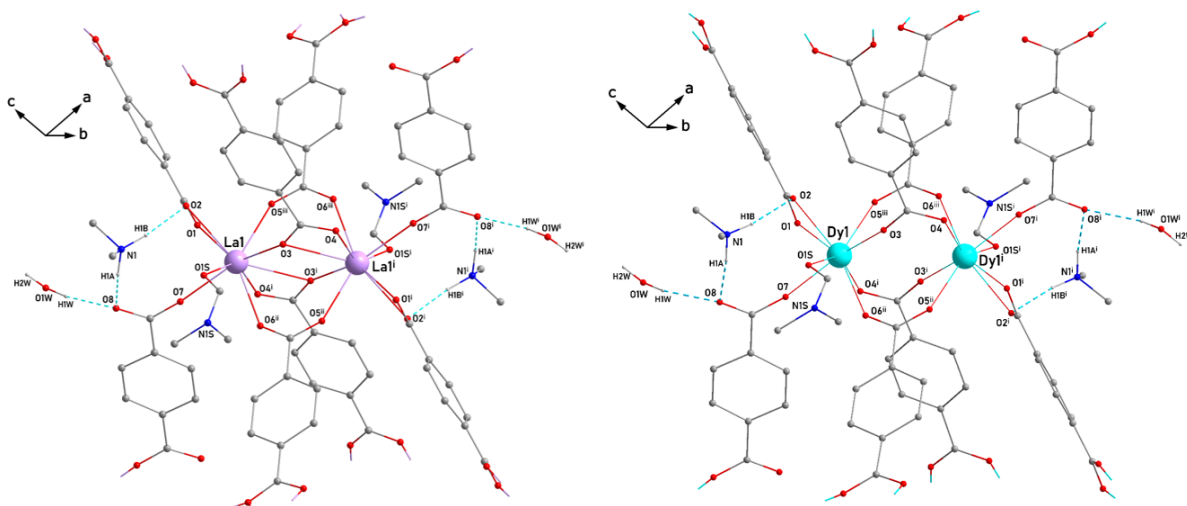


Рис.1 Биядерные фрагменты кристаллических структур **La-MOF** и **Dy-MOF**. Коды симметрии: (i) $1-x, 1-y, 1-z$; (ii) $-0.5+x, 0.5-y, -0.5+z$; (iii) $1.5-x, 0.5+y, 1.5-z$.

С помощью VT-PXRD установлено, что такое тонкое структурное различие как смена структурной функции линкера значительно влияет на термическое поведение каркаса (Рис.2). Так, для каркасов типа *La-MOF* отщепление молекул-гостей (H_2O , DMF, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$) происходит в две последовательных изотермических стадии с образованием устойчивых промежуточных форм. Совершенно иное термическое поведение у каркасов типа *Dy-MOF* – отщепление молекул-гостей имеет протяженный характер. Кроме того, при движении по ряду лантанидов наблюдается существенное снижение температур отщепления молекул-гостей. Наблюдаемая разница в термическом поведении интерпретирована с точки зрения перераспределения энергий связи каркасов с линкерами и молекулами-гостями, оценка энергий связи получена из DFT-расчётов с периодическими граничными условиями.

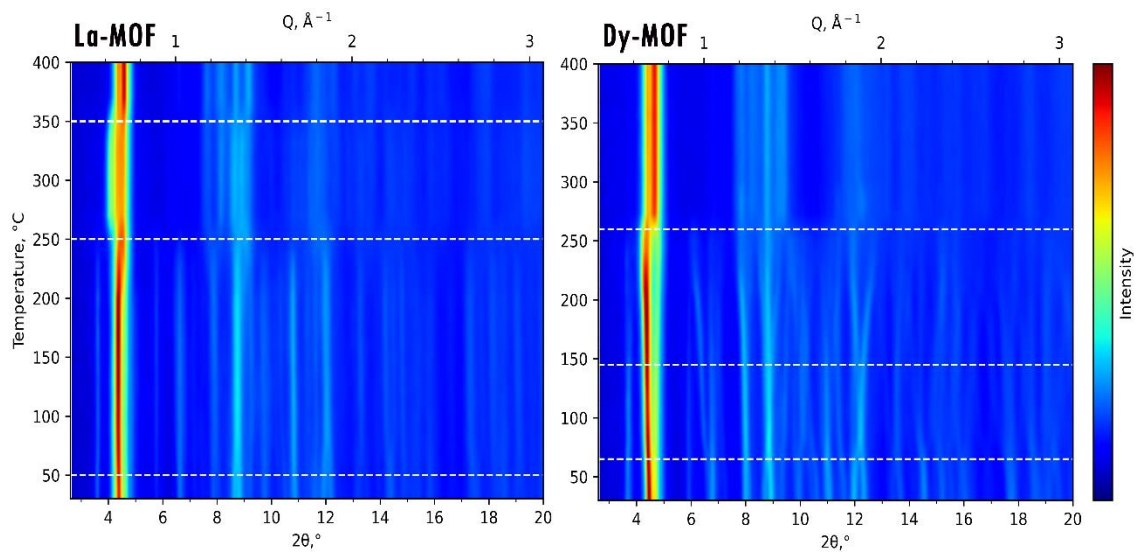


Рис.2 Порошковые рентгенограммы изоструктурных каркасов **La-MOF** (*La-группа*) и **Dy-MOF** (*Dy-группа*) при нагревании (VT-PXRD) в открытом капилляре ($\lambda = 0.7093 \text{ \AA}$).

Удалось выделить монокристалл и порошок после отщепления диметилформамида, в результате установлены структуры **Er-MOF** и **Dy-MOF** без DMF и H₂O.

[1] D. Grebenyuk, M. Shaulskaya, A. Shevchenko, M. Zobel, M. Tedeeva, A. Kustov, I. Sadykov, D. Tsybarenko, *ACS Omega* **2023** 8 (50), 48394-48404. DOI: 10.1021/acsomega.3c07906

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ №22-73-10089.

e-mail: shaulskaya.m@inbox.ru

НЕОБЫЧНАЯ СТРУКТУРНАЯ ДИНАМИКА В ДВУМЕРНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРАХ НА ОСНОВЕ МОНОГИДРАТОВ ПРОПИОНАТОВ РЗЭ

М.П. Кендин,^{а,б} М.Д. Шаульская^б, Д.М. Цымбаренко^б

а) Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва 119991, Россия

б) Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва 119991, Россия

Карбоксилаты металлов представляют собой обширное семейство координационных соединений, привлекающих интерес исследователей благодаря богатому разнообразию кристаллических структур и физико-химических свойств. В частности, пропионаты ($\text{Prop}^- = \text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$) металлов исследовались как материалы с необычной структурной динамикой, обусловленной конформационным вращением алифатических групп в анионных лигандах. Среди пропионатов РЗЭ в литературе ранее были сообщения о существовании слоистых моногидратов пропионатов РЗЭ иттриевой группы. В работах нашей лаборатории было показано, что данные соединения характеризуются слабыми ненаправленными взаимодействиями между полимерными слоями, что обуславливает наличие политипии и анизотропного теплового расширения. Целью настоящей работы является установление кристаллохимических особенностей для слоистых моногидратов пропионатов РЗЭ.

В рамках работы синтезировано семейство соединений общего состава $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]_\infty$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Ho-Lu}, \text{Y}$). Методами рентгеновской дифракции показано, что полученные соединения образуют два структурных типа (тип **I** для La, Ce и тип **II** для Ho–Lu, Y) слоистого строения, различающихся координационным числом ионов РЗЭ (9 и 8 для типов **I** и **II**, соответственно) и мотивом связывания структурных единиц в полимерных слоях. Так, кристаллические структуры типа **I** построены из centrosymmetric димеров $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_4(\text{Prop}_4)_{0.5}]$, объединенных хелатно-мостиковыми лигандами в полимерные цепи, которые, в свою очередь, связываются мостиковыми пропионат-анионами в протяженные слои. Соединения типа **II** также содержат в своей структуре взаимосвязанные димеры $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_4(\text{Prop}_4)_{0.5}]$, однако последние не образуют цепочечных ансамблей, а упаковываются в слоях по паркетному мотиву.

Установлено, что соединения типа **I** существуют в виде двух политипов (**α -I** и **β -I**), обладающих идентичной топологией структурных слоев и отличающихся мотивом упаковки последних. Помимо супрамолекулярной организации, политипы **α -I** и **β -I** демонстрируют существенные различия в тепловом расширении. Согласно данным рентгеновской дифракции и полного рентгеновского рассеяния при переменной температуре, оба политипа характеризуются анизотропным тепловым расширением, выражающимся в быстром увеличении межслоевого расстояния и меньших тепловых деформациях внутри структурных слоев при нагревании. Так, кристаллы **α -I** демонстрируют немонотонный ход температурной зависимости параметров элементарной ячейки с характерной аномалией в интервале температур 190–210 К. Анализ главных компонент тензора теплового расширения в диапазоне

190–210 К выявляет колоссальные положительные ($+899.4(5) \text{ MK}^{-1}$) и отрицательные ($-427(3) \text{ MK}^{-1}$) линейные КТР, превышающие таковые для большинства известных материалов с аномальным тепловым расширением. Напротив, тепловое расширение кристаллов **β -I** характеризуется постепенным увеличением межслоевого расстояния без каких-либо аномалий [1].

Аналогично, для соединений типа **II** также обнаружена политипия, однако соответствующие данные рентгеновской дифракции не выявляют отрицательного и/или колоссального положительного теплового расширения. С другой стороны, было установлено, что политипы **α -II** и **β -II** способны к твердофазным взаимопревращениям, контролируемым температурным и механическим воздействиями. Так, образцы **β -II** претерпевают самопроизвольный фазовый переход в **α -II** в диапазоне температур 100–250 К, а обратная конверсия может быть осуществлена посредством механического перетирания. Любопытно отметить, что фазовый переход **β -II** \rightarrow **α -II** относится к переходам типа монокристалл-монокристалл и протекает без растрескивания и/или расслаивания соответствующих кристаллов [2].

Выполненные в рамках работы квантовохимические расчеты подтверждают определяющий вклад вандерваальсовых взаимодействий в термодинамическую стабилизацию того или иного политипа. Кроме того, обнаружено, что тепловые деформации в структуре политипа **α -I** приводят к релаксации напряжений в полимерных слоях за счет сжатия последних. Предположительно, данный эффект является одной из движущих сил отрицательного теплового расширения.

Таким образом, в настоящей работе получено новое семейство слоистых карбоксилатов РЗЭ, демонстрирующих необычную структурную динамику, выражающуюся в аномальном тепловом расширении и необратимых твердофазных превращениях. Особый интерес представляют слоистые пропионаты РЗЭ цериевой подгруппы благодаря наличию колоссального анизотропного теплового расширения, ценного для практического применения (к примеру, для разработки микроактуаторов, управляемых температурой).

[1] M. Kendin, D. Tsybarenko // *Crystal Growth & Design* 2024, статья в печати, doi: 10.1021/acs.cgd.3c01419

[2] M. Kendin, D. Tsybarenko // *Crystal Growth & Design* 2020, 20, 5, 3316–3324, doi: 10.1021/acs.cgd.0c00110

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-73-10089

e-mail: mr.kendin@mail.ru

ТЕТРАЦИАНИДОБОРАТЫ Eu(II) и Yb(II) – 3D MOF С КУБИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ. ЯРКАЯ КРАСНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ Eu[B(CN)₄]₂

А.Ф. Рогожин, В.А. Ильичев, Т.В. Балашова, С.К. Полякова, М.Н. Бочкарев

ИМХ РАН

Люминесцентное поведение Eu^{2+} характеризуется широкополосной металл-центрированной эмиссией, обусловленной $f-d$ характером электронных переходов. Длина волны этой люминесценции напрямую зависит от координационного окружения металла. Координационные соединения Eu^{2+} находят применение в качестве электролюминесцентных материалов, фоторедокс катализаторов и люминесцентных термометров.

Новые тетрацианидбораты Ln(II) $\text{Ln}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ (Ln = Eu, Yb) получены реакцией метатезиса диодидов лантаноидов и тетрацианобората аммония. Соединения представляют собой 3D MOF с трехмерной кубической решеткой, в которой ионы цианида соединяют атомы Ln и B, обеспечивая им тетраэдрическое окружение с координационным числом 4 (Рис. 1а).

$\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ обладает яркой красной люминесценцией Eu^{2+} с максимумом при длине волны 640 нм (Рис. 1б) и временем жизни возбужденного состояния 450 мкс. Абсолютный квантовый выход фотолюминесценции составляет 79%. В отличие от MOF на основе Eu, его иттербиевый аналог не проявляет фотолюминесцентной активности.

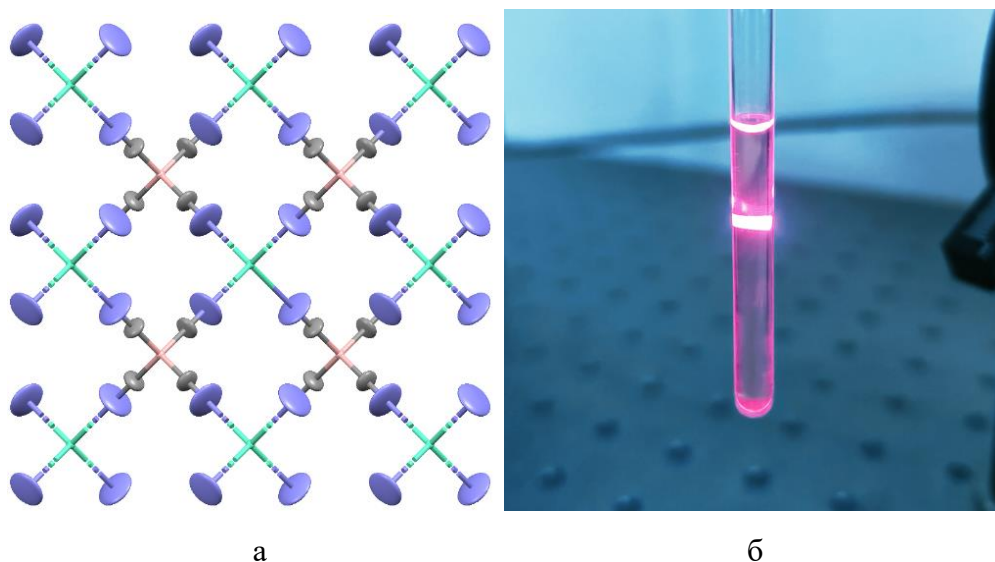


Рис. 1. Молекулярная структура $\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ и фото люминесценции.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 20-73-10115

e-mail: atonrog@gmail.com

БРОМЗАМЕЩЕННЫЕ (БЕНЗОКСАЗОЛИЛ)НАФТОЛЯТЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ КАК ЭМИССИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

С.К. Полякова, Т.В. Балашова, М.Н. Бочкарев

Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН,

603950, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

Люминесценция лантаноидов в ближнем ИК-диапазоне находит широкое применение в различных областях современных технологий от биовизуализации до оптической связи. Эффективность эмиссии Ln^{3+} зависит от лигандов, связанных с ионом металла, играющих роль сенсibilизаторов, от которых передается энергия возбуждения на резонансные уровни Ln. Ранее было обнаружено, что N[^]O-хелатные лиганды хорошо подходят для сенсibilизации ИК-эмиссии ионов лантаноидов. [1] В данной работе для создания ИК-излучающих соединений лантаноидов был выбран 3-(7-бромбензоксазол-2-ил)нафтол ($\text{HNp}^{\text{Br}}\text{OON}$). Комплексы Nd(**1**), Yb(**2**), Gd(**3**) были получены по реакции амидов $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ с $\text{HNp}^{\text{Br}}\text{OON}$. Строение полученных соединений установлено методами РСА и масс-спектрометрии.

В спектре ФЛ комплекса гадолиния при комнатной температуре наблюдается полоса при 530 нм, а при температуре 77К появляется дополнительная полоса при 620 нм, которую на основании время-разрешенной спектроскопии можно отнести к фосфоресценции ($\tau = 175$ мкс). Из полученного спектра **3** был найден триплетный уровень $\text{HNp}^{\text{Br}}\text{OON}$, энергия которого составила 18200 см^{-1} . Комплексы иттербия и неодима обнаружили металлоцентрированную ФЛ соответствующих ионов Ln^{3+} . Времена жизни возбужденных состояний Nd ($^4\text{F}_{3/2}$) и Yb ($^2\text{F}_{5/2}$) составляют 0,5 и 12 мкс соответственно.

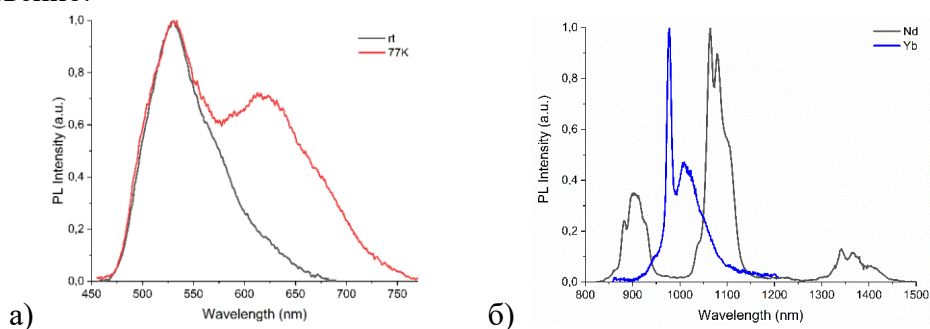


Рис.1. Спектры фотолюминесценции комплексов **3** (а) и **1, 2** (б)

[1] M. A. Katkova, T. V. Balashova, V. A. Pichev, A. N. Konev, N. A. Isachenkov, G. K. Fukin, S. Yu. Ketkov, M. N. Bochkarov. *Inorg. Chem.* 49 (2010) 5094–5100.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 24-23-00206).

e-mail: spqrzl6968@gmail.com

ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИНК-ТЕЛЛУРИТНЫХ СТЁКОЛ СИСТЕМЫ $\text{TeO}_2\text{-ZnO-La}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, АКТИВИРОВАННЫХ Er^{3+} , ДЛЯ ВОЛОКОННЫХ ЛАЗЕРОВ НА 2,7 МКМ

А.Р. Шарафеев,^а В.В. Дорофеев,^{а,б} С.Е. Моторин,^{а,б} А.К. Ким,^б С.В. Муравьев,^б
М.Ю. Коптев,^б В.В. Колташев^б

а) ФГБУ науки Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых РАН

б) Институт прикладной физики им. А.В. Гапонова-Грехова РАН

*в) ФГБУ науки Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики им.
А.М. Прохорова Российской академии наук» ИОФ РАН*

Активированные РЗИ теллуритные стекла представляют интерес как перспективные материалы активных сред волоконных лазеров [1,2]. В данной работе в качестве матричного состава для введения эрбия было выбрано цинк-теллуритное стекло, содержащее оксиды лантана и натрия. Цинк-теллуритные стекла обладают хорошей химической и кристаллизационной стойкостью, высокими линейным и нелинейным показателями преломления, прозрачностью в видимой и ИК-областях [3]. Ион Er^{3+} в теллуритном стекле в ИК-диапазоне характеризуется тремя полосами люминесценции с максимумами ~ 1 , $\sim 1,55$ и $\sim 2,75$ мкм, соответствующими электронным переходам ${}^4\text{I}_{11/2}\text{-}{}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{I}_{13/2}\text{-}{}^4\text{I}_{15/2}$ и ${}^4\text{I}_{11/2}\text{-}{}^4\text{I}_{13/2}$.

Синтез стекол серии $\text{TeO}_2\text{-ZnO-La}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-xEr}_2\text{O}_3$ (TZLNEr), $x=0\text{-}4$ мол.% проводили внутри герметичного реактора из кварцевого стекла в защитной атмосфере очищенного кислорода. В платиновый тигель загружали смесь исходных оксидов: дистиллированный в вакууме TeO_2 и коммерческие ZnO , La_2O_3 , Na_2O , Er_2O_3 марки «ОСЧ». Плавил шихту при температуре 800 °С, внутри реактора формовали отливку, отжигали при температуре стеклования. Затем образцы подвергались механической обработке резанием, шлифованием, полированием и исследовались.

Полученные стекла были исследованы методом ИК-спектроскопии. На Рис. 1 (слева) представлены спектры пропускания стёкол TZLNEr. Благодаря использованию оригинальной методики удаления гидроксильных групп из расплава в спектрах тонких образцов не заметны полосы поглощения ОН-групп с максимумами $\sim 2,3$; 3,3 и 4,4 мкм, характерные для обычных образцов теллуритных стекол. Легированные эрбием стёкла прозрачны до ~ 6 мкм. Добавка оксида эрбия вплоть до нескольких мол.% не приводит к заметному изменению области пропускания исследуемых стекол.

Методом ДСК при скорости нагрева 5 К/мин были исследованы термические свойства полученных образцов (Рис. 1, справа). Температуры стеклования для всех исследованных составов близки и составляют ~ 300 °С, при этом на термограммах образцов содержащих менее 2,3 мол.% Er_2O_3 отсутствуют тепловые эффекты кристаллизации и плавления. Высокая устойчивость против кристаллизации и близость тепловых свойств к нелегированным стёклам оболочек позволяет использовать активированные Er^{3+} цинк-теллуритные стёкла для изготовления активных волокон.

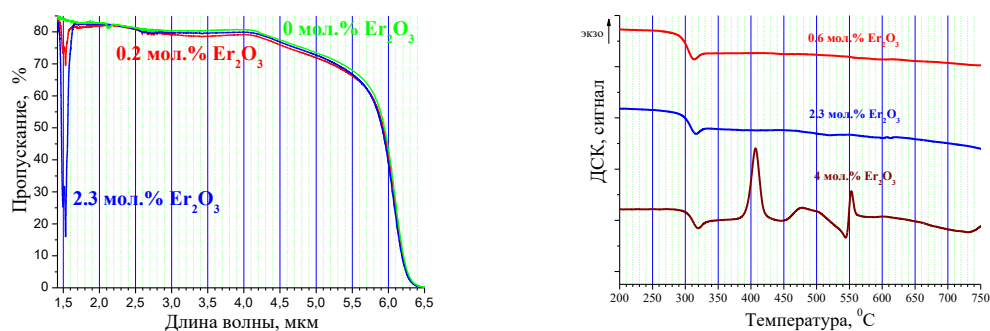


Рис. 1. ИК-спектры пропускания (слева); термограммы ДСК стёкол серии TZLNEr (справа)

При возбуждении на 975 нм были исследованы обе полосы люминесценции эрбия – с максимумами на 1,55 и 2,75 мкм, соответствующие электронным переходам $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (Рис. 2, слева) и $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (Рис. 2, справа) иона Er^{3+} . Интенсивность люминесценции возрастает с концентрацией оксида эрбия и с уменьшением содержания гидроксильных групп. Времена жизни уровней $^4I_{11/2}$ и $^4I_{13/2}$ иона Er^{3+} находятся для образцов серии в диапазонах 200-250 мкс и 8-10 мс соответственно.

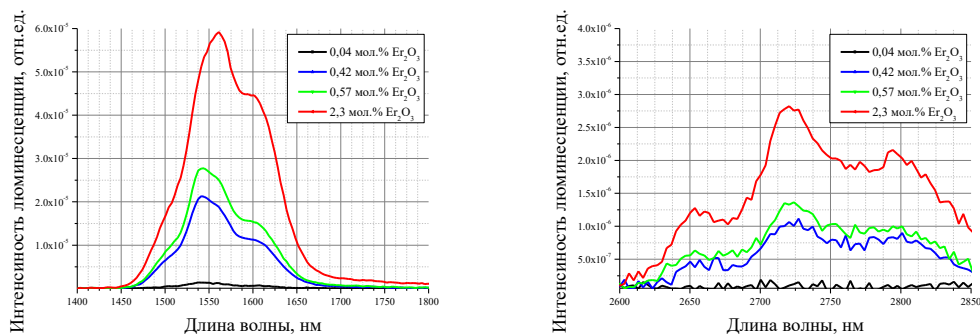


Рис. 2. Полосы люминесценции Er^{3+} при возбуждении 0,975 мкм в стеклах $TeO_2-ZnO-La_2O_3-Na_2O$, легированных ионом Er^{3+} в различной концентрации

В волоконных световодах с сердцевинами из цинк-теллуридных стекол, легированных ионами эрбия, была экспериментально получена лазерная генерация на длине волны $\sim 2,7$ мкм [2].

Благодарности: Исследование выполнено в рамках реализации Программы НЦМУ “Центр фотоники” при финансовой поддержке Минобрнауки, соглашение № 075-15-2022-316.

e-mail: sharafeev@ihps-nnov.ru

Список литературы

1. S.V. Muravyev, E.A. Anashkina, A.V. Andrianov, V.V. Dorofeev, S.E. Motorin, M. Y. Koptev, and A.V. Kim, “Dual-band Tm³⁺-doped tellurite fiber amplifier and laser at 1.9 μ m and 2.3 μ m,” Scientific Reports 8, 16164 (2018),
2. S. V. Muraviev, V. V. Dorofeev, P. A. Kuznechikov, A. R. Sharafeev, M. Y. Koptev and A. V. Kim, "2.8 μ m Er³⁺-Doped Zinc-Tellurite Fiber Lasers Pumped by 976 nm Laser Diode," in IEEE Photonics Technology Letters, vol. 35, no. 24, pp. 1435-1438, 15 Dec.15, 2023,
3. V.V. Dorofeev et al., “Production and properties of high purity $TeO_2-WO_3-(La_2O_3, Bi_2O_3)$ and $TeO_2-ZnO-Na_2O-Bi_2O_3$ glasses”, Journal of Non-Crystalline Solids 357 (2011) 2366–2370

Комплексы лантаноидов (Sm, Dy, Yb) с редокс-активным 9,10-фенантрендииминовым лигандом

Д.К. Сеница, Т.С. Сухих, С.Н. Конченко, Н.А. Пушкаревский

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

В координационной химии *o*-бензохиноны и их аналоги такие как *o*-иминобензохиноны и *o*-фенилендиимины широко известны в роли простейших редокс-активных лигандов. В комплексах они могут существовать в трех зарядовых состояниях: нейтральное (L^0), анион-радикальное ($L^{\cdot-}$) и дианионное (L^{2-}). Для лигандов с близкими по донорным свойствам заместителями в диоксоленовом C_6 -цикле, типичные редокс-потенциалы переходов между этими формами смещаются в восстановительную область при движении от хинонов к дииминам. Сочетание таких лигандов с катионами лантаноидов может привести к комплексам, проявляющим необычную для соединений этих металлов редокс-активность, а также демонстрирующим магнитные или фотофизические свойства, связанные с редокс-состоянием лиганда. Хотя комплексы лантаноидов с *o*-хиноновыми лигандами исследованы достаточно хорошо, для родственных *o*-иминохиноновых и *o*-фенилендииминовых лигандов известны лишь единичные примеры.

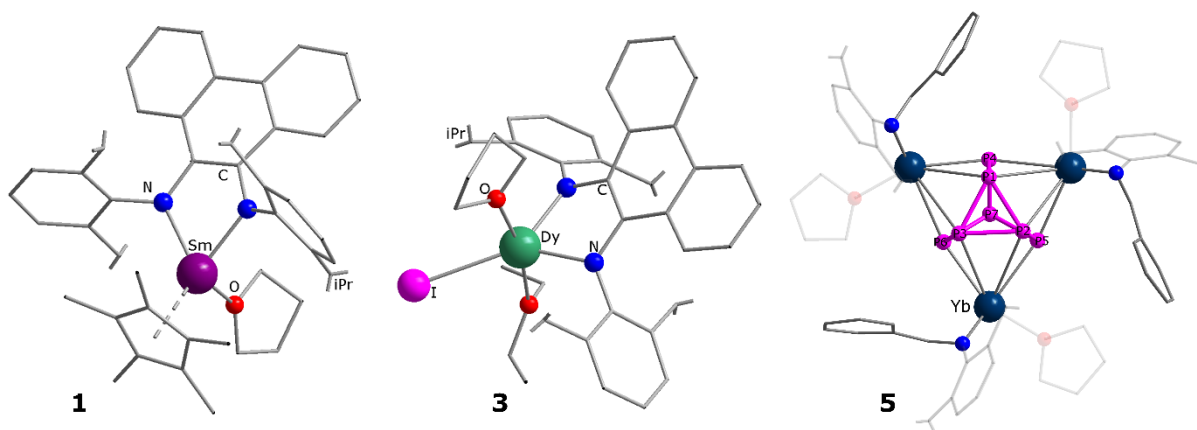


Рис. 2. Полученные комплексы лантаноидов с фенантрендииминовым лигандом (по данным РСА, лиганды показаны в упрощенном виде)

Данная работа посвящена разработке методов синтеза, определению структур и восстановительной активности комплексов лантаноидов ($Ln = Sm, Yb, Dy$) с редокс-активным лигандом бис-(N,N' -2,6-диизопропилфенил)-фенантрен-9,10-диимином (^{dipp}PDI). Комплекс самария(III) $[SmCp^*(^{dipp}PDA)(thf)]$ (**1**) получен при восстановлении ^{dipp}PDI самароценом $[SmCp^*_2(thf)_2]$ ($Cp^* =$ пентаметилциклопентадиенид). С аналогичным иттербоценом ^{dipp}PDI не взаимодействует. Однако при использовании обменной реакции между диодидом иттербия $[YbI_2(thf)_2]$ и калиевой солью дианионной формы лиганда $[K_2(^{dipp}PDA)(thf)_3]$, удалось получить комплекс $[Yb(^{dipp}PDA)(thf)_3]$ (**2**). При реакции этой же соли с триодидом диспрозия $[DyI_3(thf)_{3.5}]$ образовались комплексы $[Dy(^{dipp}PDA)I(solvent)_2]$ (**3**), где в качестве координированных молекул растворителя находятся либо 2 молекулы ТГФ, либо молекулы ТГФ и Et_2O , в зависимости от того, в каком растворителе проводилась кристаллизация. При

использовании литиевой соли с дианионной формой лиганда $[\text{Li}_2(\text{dippPDA})]$, полученной *in situ*, в реакции с $\text{DyI}_3(\text{thf})_{3.5}$ образовалась двойная комплексная соль $[\text{Li}(\text{thf})_3(\text{Et}_2\text{O})][\text{DyI}_2(\text{dippPDA})(\text{thf})]$ (**4**). Реакционная способность комплексов **1** и **2** изучалась на примере реакций с пентафосфоферроценом $[\text{FeP}_5\text{Cp}^*]$ и белым фосфором P_4 . В результате реакции **2** с P_4 был выделен комплекс $[\text{Yb}_3(\text{dippPDA})_3(\text{thf})_3\text{P}_7]$ (**5**) с анионом Цинтля P_7^{3-} , к которому координированы 3 фрагмента $\{\text{Yb}^{\text{III}}(\text{dippPDA})(\text{thf})\}$. Строение всех новых комплексов исследовано методом РСА.

Благодарности: Авторы благодарят Министерство науки и высшего образования Российской Федерации (проекты № 121031700321-3, 121031700313-8).

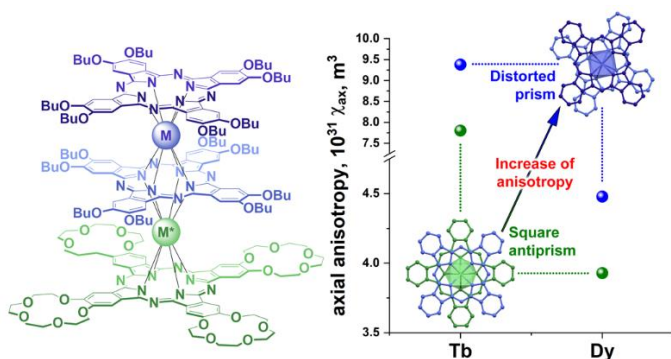
e-mail: sinitsa@niic.nsc.ru

КОНФОРМАЦИОННО-ПОДВИЖНЫЕ ГЕТЕРОЛЕПТИЧЕСКИЕ ТРИСФТАЛОЦИАНИНАТЫ ИТТРИЯ, ТЕРБИЯ И ДИСПРОЗИЯ С УПРАВЛЯЕМЫМИ МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

А.Г. Мартынов

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

Для выявления закономерностей изменения магнитных свойств сэндвичевых фталоцианинатов лантанидов в зависимости от молекулярного строения комплексов и супрамолекулярных эффектов получен обширный набор данных об структуре, конформационном поведении и супрамолекулярной сборке гетеролептических трисфталоцианинатов $[B_4Pc]M[B_4Pc]M^*[C_4Pc]$, где $[B_4Pc]$ и $[C_4Pc]$ – бутокси- и краун-замещенные фталоцианиновые лиганды и $M, M^* = Tb, Dy, Y$ [1-3].



Показано, что конформационное состояние комплексов определяется сольватным окружением как в растворе, так и в кристаллической фазе. Слабые межмолекулярные взаимодействия, ответственные за стабилизацию различных

конформеров идентифицированы с использованием квантовой теории атомов в молекулах QTAИМ. С использованием комбинации электронной спектроскопии поглощения и ЯМР были найдены спектроскопические маркеры конформационного состояния трисфталоцианинатов в растворителях различной природы. Показано, что переключение координационных полиэдров парамагнитных металлоцентров между антипризмой и скошенной призмой при переходе от галогеналканов к ароматическим растворителям приводит к существенному росту аксиальной составляющей тензора магнитной восприимчивости в комплексах тербия(III) и диспрозия. Переход от мономерных комплексов к супрамолекулярным димерам приводит к снижению скорости релаксации намагниченности на три порядка за счет подавления квантового туннелирования намагниченности в нулевом dc -поле.

[1] A. G. Martynov, A. A. Sinelshchikova, P. V. Dorovatovskii, M. A. Polovkova, A. E. Ovchenkova, K. P. Birin, G. A. Kirakosyan, Y. G. Gorbunova and A. Y. Tsivadze, *Inorg. Chem.*, 2023, **62**, 10329–10342.

[2] A. G. Martynov, K. P. Birin, G. A. Kirakosyan, Y. G. Gorbunova and A. Y. Tsivadze, *Molecules*, 2023, **28**, 4474.

[3] I. D. Kormschikov, M. A. Polovkova, G. A. Kirakosyan, A. G. Martynov, Y. G. Gorbunova and A. Y. Tsivadze, *Molecules*, 2024, **29**, 510.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 18-73-10174-П).

e-mail: Martynov@phyche.ac.ru

ТЕЗИСЫ СТЕНДОВЫХ ДОКЛАДОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С $\text{RE}_2\text{Fe}_{17}$ ($\text{RE} = \text{Gd}, \text{Dy}$) МЕТОДОМ КАЛОРИМЕТРИИ

Е.Ю. Аникина,^a В.Н. Вербецкий,^a Н.У. Ёров,^b Терешина И.С.^b

a) Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

b) Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова

в) Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

Исходные образцы $\text{Dy}_2\text{Fe}_{17}$ и $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$ были получены путем электродуговой плавки стехиометрической смеси шихты 2-17, состоящей из индивидуальных металлов (степень чистоты выше 99,9%), в атмосфере чистого аргона (1,5 атм). Далее полученные образцы подвергали гомогенизирующему отжигу в вакуумной печи сопротивления при температуре 1150°C в течение 24 часов.

Рентгенофазовый анализ исходного $\text{Dy}_2\text{Fe}_{17}$ и гидрида $\text{Dy}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{4.0}$ проводили на дифрактометре Rigaku Ultima IV (излучение Co K α) с графитовым монохроматором. Рентгенофазовый анализ исходного образца $\text{Dy}_2\text{Fe}_{17}$ показал, что это однофазный материал с гексагональной структурой типа $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ (пространственная группа $\text{P6}_3/\text{mmc}$), уточненные параметры элементарной решетки: $a=8,3794(8)\text{Å}$, $c=8,3372(3)\text{Å}$, $c/a=0,995$. Рентгенофазовый анализ гидрида показал, что в процессе гидрирования исходная структура соединения не изменилась, и произошло анизотропное расширение кристаллической решетки ($a=8,5512\text{Å}$, $c=8,3461\text{Å}$, $c/a=0,976$).

Рентгенофазовый анализ $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$, а также продуктов его взаимодействия с водородом проводили на дифрактометре ARLX'TRA с использованием излучения Cu-K α . На основании полученных данных РФА было установлено, что исходный образец $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$ является однофазным. Синтезированное интерметаллическое соединение имеет гексагональную структуру типа $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ (пространственная группа $\text{P6}_3/\text{mmc}$). Параметры элементарной ячейки: $a = 8,521(2) \text{ Å}$, $c = 8,164(1) \text{ Å}$, $c/a = 0,958$, $V = 513,4 \text{ Å}^3$. Рентгенофазовый анализ гидрида $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{4.4}$ показал, что в процессе взаимодействия $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$ с водородом структура исходного соединения не изменилась, она осталась гексагональной структурой типа $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$, с периодами решетки $a = 8,517(3)\text{Å}$ и $c = 8,338(2)\text{Å}$ и объемом решетки $V = 523,8 \text{ Å}^3$. Согласно полученным данным РФА гидрирование $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$ вызывает анизотропное расширение элементарной ячейки в базальной плоскости структуры ($\Delta a/a = 0,047 \%$, $\Delta c/c = 2,13 \%$, $\Delta V/V = 2 \%$).

Образцы были исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3 SEM (СЭМ), элементное картирование проводилось с помощью приставки EDX. Съемка проводилась при HV=20 kW, WD=15 мм.

Гидриды $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_x$ были проанализированы методом распределения частиц по размерам с использованием лазерного анализатора размера частиц CILAS 1180 Liquid. Образец $\text{Dy}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{4.0}$ был проанализирован после 25 циклов гидрирования-дегидрирования, образец $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{4.4}$ был исследован после одного цикла гидрирования-дегидрирования.

Изотермические отношения давление-состав P-C (P-давление водорода в системе, C = H/IMC) и теплоты абсорбции и десорбции в системе $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{-H}_2$ (R=Gd и Dy) были

изучены при температурах 200 и 250°C и давлении водорода до 50 атмосфер. Для этого был использован приборный комплекс, состоящий из дифференциального теплопроводящего калориметра типа Тиана-Кальве ДАК-12, соединенного с вольюметрической установкой, служащей для измерения количества поглощенного или выделившегося в ходе реакции водорода. Схема установки, методика описаны в работах [1, 2]. В качестве результатов мы получили зависимости $P=f(C)$, $\Delta H=f(C)$ и $\Delta S=f(C)$ ($C=H/R_2Fe_{17}$, P -равновесное давление водорода, ΔH -изменение энтальпии, ΔS - изменение энтропии). На изотермах $P-C$ нет области плато, как это было показано в работе [3]. Наличие плато является характерной особенностью образования гидридов металлов и ИМС, и в данном случае мы имеем дело с образованием твердых растворов водорода в R_2Fe_{17} . Однако на графиках $\Delta H=f(C)$ для Dy_2Fe_{17} и Gd_2Fe_{17} для абсорбции и десорбции водорода мы можем выбрать области, где значения энтальпии остаются постоянными: так, например, для Dy_2Fe_{17} при 200 °C это $0,4 < C < 2,0$ $\Delta H_{абс.} = -80,50 \pm 0,96$ кДж/моль H_2 и $0,8 < C < 2,0$ $\Delta H_{дес.} = 80,49 \pm 1,32$ кДж/моль H_2 . Дальнейшее внедрение водорода приводит к резкому уменьшению значений энтальпии по абсолютной величине, и для Gd_2Fe_{17} при 200 °C это $0 < C < 1,0$ $\Delta H_{абс.} = -88,58 \pm 0,79$ кДж/моль H_2 и $1,0 < C < 1,9$ $\Delta H_{абс.} = -81,24 \pm 1,73$ кДж/моль H_2 и $1,6 < C < 1,0$ $\Delta H_{дес.} = 81,98 \pm 0,59$ кДж/моль H_2 . Известно [4], что в гексагональной структуре типа Th_2Ni_{17} атомы водорода занимают два разных положения: три октаэдрических междоузлия [2R-6Fe] 9e и два тетраэдрических междоузлия 18g [2R-2Fe]. В работе [5] авторы на основе различных физических экспериментов показали, что октаэдрический узел термодинамически более стабилен, чем тетраэдрический. Атомы водорода сначала начинают заполнять октаэдрические промежутки 9e, а затем тетраэдрические 18g. Сравнивая наши данные, полученные для поглощения водорода, с данными из работы [5], мы можем предположить, что две области с постоянными значениями энтальпии на кривой $\Delta H = f(C)$ соответствуют заполнению сначала октаэдрических междоузлий 9e, а затем тетраэдрических 18g. Анализируя полученные данные по энтальпии поглощения водорода соединениями Dy_2Fe_{17} и Gd_2Fe_{17} , можно предположить, что введение водорода в октаэдрические междоузлия 9e происходит с различной энергией.

Мы определили из зависимости $P=f(C)$ величины гистерезиса как потерю тепла в окружающую среду при циклировании (на $1/2 H_2$) в системах $Gd_2Fe_{17}-H_2$ и $Dy_2Fe_{17}-H_2$ при 200 и 250°C по уравнению $w=1/2 R \cdot T \cdot \ln P_{абс.}/P_{дес.}$ [6]. Для системы $Gd_2Fe_{17}-H_2$ при 200°C $w=834,2$ Дж/моль $1/2 H_2$ и при 250 °C $w=357,1$ Дж/моль $1/2 H_2$ и для Dy_2Fe_{17} при 200 °C $w=636,2$ Дж/моль $1/2 H_2$ и при 250 °C $w=357,1$ Дж/моль $1/2 H_2$.

- [1] E.Yu. Anikina et al. *J. Alloys Comp.*, 2002, 330-332.
- [2] E.Yu. Anikina et al. *J. Inorganic Materials. Applied Reseach.* 2016, 7(4), 497.
- [3] O. Isnard et al. *J. Magn. Magn. Mat.*, 1994, 137, 151.
- [4] O. Isnard et al. *J. Less-Common Met.*, 1991, 162, 273.
- [5] O. Isnard et al. *J. Alloys Comp.*, 1997, 257, 150
- [6] T.B. Flanagan et al. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1986, 82(1), 2589.

Благодарности: Работа проведена при поддержке проекта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации №122012400186-9. Исследование выполнено в рамках научной программы Национального центра физики и математики, направление № 8 «Физика изотопов водорода.

e-mail: helena-anikina@yandex.ru

Разработка методики роста кристаллов натриевых молибдатов низкоградиентным методом Чохральского

М.А. Артемьева,^{а,б} В.Д. Григорьева^б

а) Новосибирский государственный университет, Новосибирск

б) Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Выращивание кристаллов молибдатов и вольфраматов щелочных металлов методом Чохральского с низкими градиентами температур является важной задачей для науки и производства. Эти кристаллы широко используются в качестве фотонных материалов благодаря физико-химической стабильности, большому диапазону пропускания и относительно низкой стоимости. Данные кристаллы обладают собственной сцинтилляцией и могут быть использованы в качестве хороших сцинтилляционных элементов.

Цель работы: рассказать о выращивании монокристаллов методом Чохральского с низкими градиентами температур.

Описание метода выращивания

Шихту загружали в тигель, затем расплавляли в герметичной камере, установив сверху от тигеля с патрубком термоизоляцию. Непосредственно перед началом выращивания кристалла расплав выдерживают при температуре несколько выше температуры плавления для очистки от летучих примесей. Далее прогревали затравку, выдерживая ее над расплавом для предотвращения термоудара в момент контакта холодной затравки с поверхностью расплава. Затравка представляет собой монокристалл высокого структурного совершенства с минимальной плотностью дислокаций, который вырезается в строго определенном кристаллографическом направлении. Термоудар затравки может привести к увеличению в ней плотности дислокаций, которые развиваются в выращиваемом кристалле, ухудшая его структурное совершенство.

После прогрева затравку погружали в расплав. Процесс вытягивания кристалла начинали с формирования шейки монокристалла, представляющей собой тонкий монокристалл. Диаметр шейки не должен превышать линейного размера поперечного сечения затравки, длина должна составлять несколько ее диаметров. Шейку формировали с одновременным понижением температуры расплава, большой линейной скоростью и при больших осевых градиентах температуры. Следующей после формирования шейки операцией является «разрачивание» монокристалла от размеров шейки до номинального диаметра кристалла, т. е. так называемый выход на диаметр. Для предотвращения увеличения плотности дислокаций угол «разрачивания» делаем довольно малым. После выхода на диаметр условия выращивания кристалла стабилизируем с целью получения кристалла постоянного диаметра и высокого структурного совершенства.

В отличие от оригинального метода Чохральского, метод с низкими градиентами температур, обеспечивающийся разделением нагревателя печи на три

независимых зоны и дополнительной теплоизоляцией тигля с расплавом, приводит к образованию граней на фронте роста кристалла.

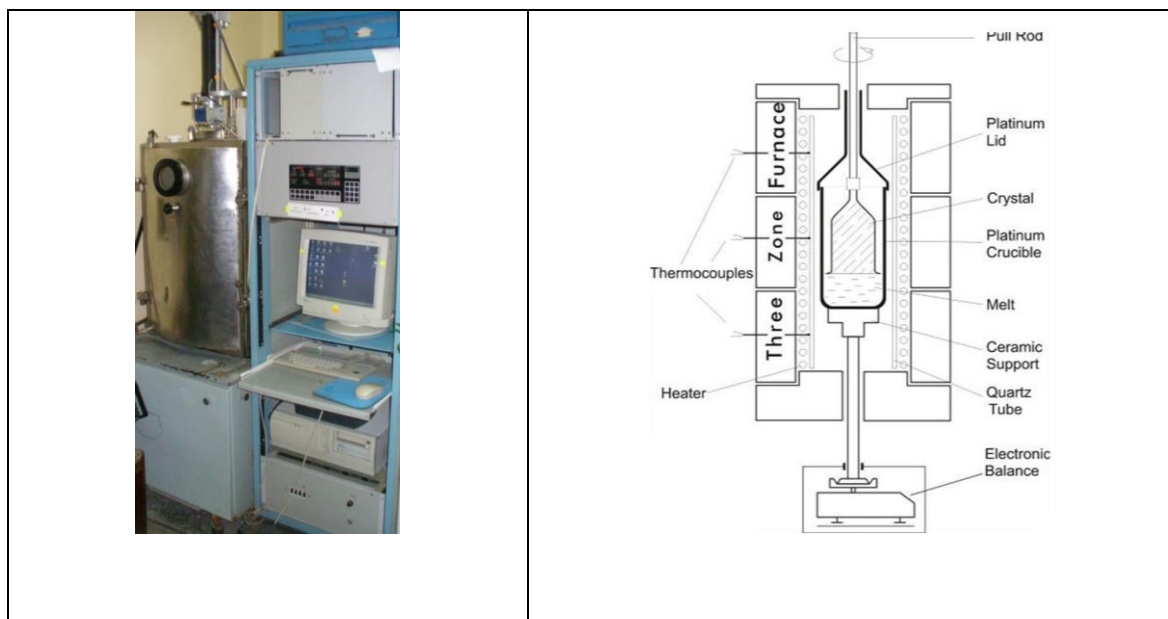


Рис. 1. Экспериментальная установка HX620H-M (ИИХ СО РАН)

Рис. 2. Схема установки для выращивания кристаллов низкоградиентным методом Чохральского

Результаты

Методом Чохральского с низкими градиентами температур нами были выращены кристаллы $\text{Na}_6\text{Mo}_{11}\text{O}_{36}$

Заключение

Выращивание кристаллов молибдатов и вольфраматов щелочных металлов методом Чохральского с низкими градиентами температур является достаточно эффективным методом выращивания монокристаллов, преимуществом которого являются возможность изменения геометрической формы кристалла, возможность извлечения кристалла из расплава на любом этапе выращивания, уменьшение температурных градиентов способствует снижению термоупругих напряжений в кристаллах, что позволяет получить кристаллы большего размера высокого оптического качества.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 23-23-10068 и гранта Новосибирской области № р-49 (<https://rscf.ru/project/23-23-10068>).

e-mail: m.artemeval@g.nsu.ru

МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЁННЫХ ТЕРЕФТАЛАТОВ ЕВРОПИЯ И ТЕРБИЯ

А.Р. Бадиков

Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет

Металл-органические каркасные структуры на основе терефталатов европия и тербия являются перспективными материалами в различных областях, в частности, для создания люминесцентных сенсоров. Введение в терефталат-ион различных заместителей позволит получить новые люминесцентные материалы, а также поможет изучить влияние электронной структуры органических линкеров на строение, люминесцентные и сенсорные свойства твердых растворов металл-органических каркасных структур редкоземельных элементов.

Были получены замещённые терефталаты европия и тербия состава $\text{Ln}_2(\text{X-bdc})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$; X-bdc – замещённый бензолдикарбоксилат-(терефталат-) ион, в котором $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$. Полученные соединения охарактеризованы с помощью рентгенофазового, термогравиметрического и элементного (CHNS) методов анализа. Для ряда из них зарегистрированы спектры люминесценции, измерены квантовые выходы люминесценции и времена жизни возбуждённого состояния.

В рамках доклада будут рассмотрены методика синтеза данных соединений, их характеристика, а также люминесцентные свойства.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 22-73-10040, <https://rscf.ru/project/22-73-10040/> с использованием ресурсных центров Научного парка СПбГУ: «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования».

e-mail: aleksander.badickov@yandex.ru

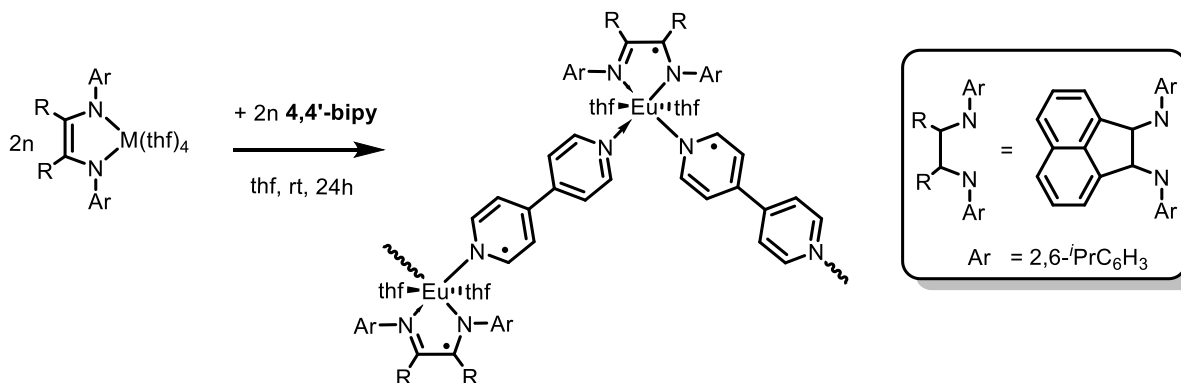
КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ ЕВРОПИЯ И ИТТЕРБИЯ С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Н.Л. Базякина, А.О. Кочина, И.Л. Федюшкин

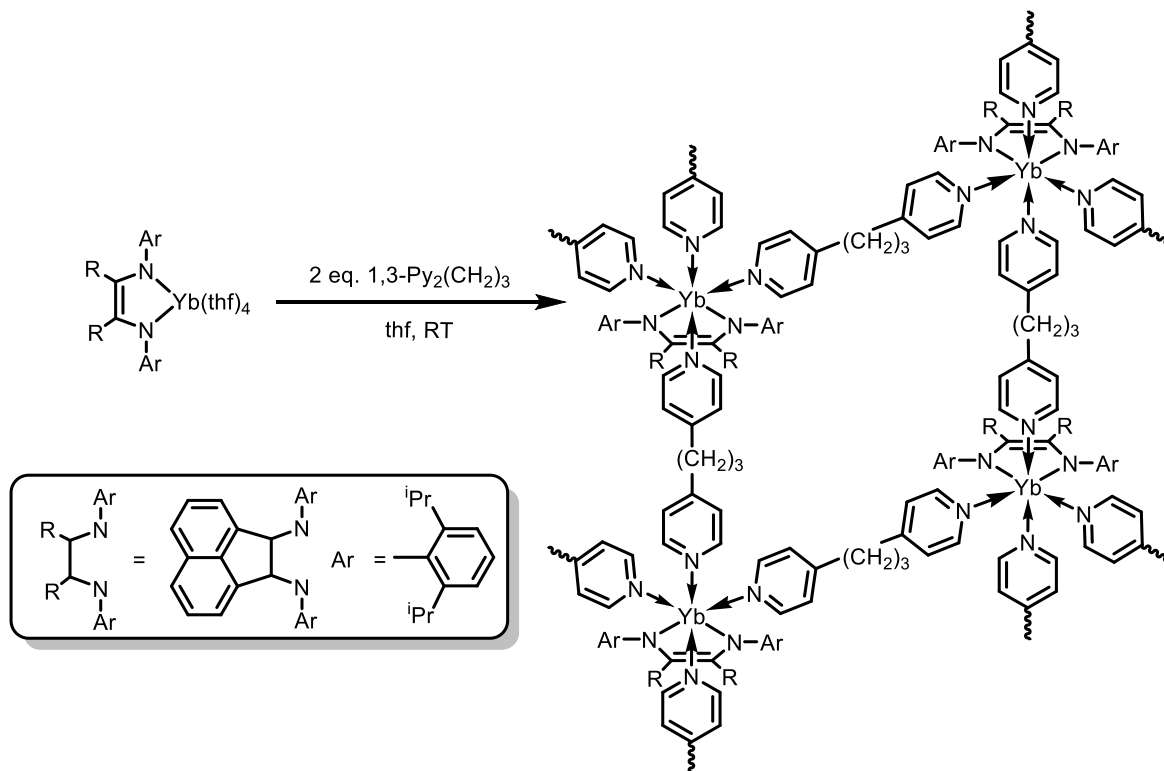
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, 603137, Россия, Нижний Новгород, ул. Тropicина 49.

Сочетание ионов лантаноидов и редокс-активных органических лигандов (мостиковых и терминальных) открывает перспективы получения инновационных материалов, например, изменяющих при внешних воздействиях редокс-состояния их структурообразующих элементов и, как следствие, спектральные и магнитные характеристики. Металл органические координационные полимеры МОКП, содержащие ионы лантаноидов (Ln-МОКП), вызывают большой интерес за счет уникальности физико-химических свойств органических производных лантаноидов, которые обусловлены электронным строением f-элементов. Целью данной работы было получение МОКП европия и иттербия с редокс-активными лигандами: 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенном (dpp-bian), 4,4'-бипиридином (4,4'-bipy) и феназином (phz), а так же не редокс-активным мостиковым лигандом 1,3-бис(4-пиридил)пропаном (bpp). Нами был разработан подход к сборке координационных полимеров с использованием металлокомплексов, содержащих редокс-активные лиганд dpp-bian, и бидентатного лиганда линкера.

Окислением комплекса $[(\text{dpp-bian})^{2-}\text{Eu}^{2+}(\text{thf})_4]$ нейтральным 4,4'-bipy в тетрагидрофуране был синтезирован 1D-координационный полимер европия с двумя редокс-активными лигандами $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\text{bipy})(\text{thf})_2 \cdot 4(\text{thf})]_n$, в котором мономерное звено полимера содержит три парамагнитных центра, $(\text{dpp-bian})^{\cdot-}$ ($S = 1/2$), $(4,4'\text{-bipy})^{\cdot-}$ ($S = 1/2$) и Eu^{2+} ($S = 7/2$), при низкой температуре эти центры испытывают магнитное упорядочение. Исследования магнитных свойств в интервале температур от 300 до 2 К показало, что данное соединение является метамагнетиком – в слабых магнитных полях обладает свойствами антиферромагнетиков, а в сильных полях – свойствами ферромагнетиков.



Использование лиганда bpp в реакции с комплексом $[(dpp-bian)^{2-}Yb^{2+}(thf)_4]$ приводит к образованию двумерного координационного полимера содержащего фрагменты $[dpp-bianYb]$ с 1,3-бис(4-пиридил)пропаном, в роли мостиковых лигандов $[(dpp-bian)Yb(bpp)_2 \cdot 3(thf)]_n$.



В случае использования феназина в реакции с $[(dpp-bian)Yb(dme)_2]$ координационный полимер не получается. Результатом этой реакции является димерный комплекс $[(dpp-bian)Yb(dme)]_2[\mu-\eta^3:\eta^3-phz]$ в котором два иттербиевых центра связаны между собой феназиновым мостиком. Реакция $[(dpp-bian)YbI(dme)]_2$ с 1,3-ди(4-пиридил)пропаном в тетрагидрофуране приводит к образованию 1D координационного полимера $[YbI_2(bpp)_2 \cdot 2(thf)]_n$ без редокс-активного dpp-bian.

e-mail: nb@iomc.ras.ru

СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ РЗЭ С ДИАНИОНОМ АНТРАЦЕНА

Д.А. Бардонов,^{а,б} М.Ю. Афонин,^в М.Е. Миняев,^{а,г} Т.С. Сухих,^в С.Н. Конченко,^{в,д}
Д.М. Ройтерштейн^{а,б,г}

а) Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

б) Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,
Москва

в) Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

г) Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва

д) Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
Новосибирск

Ионы редкоземельных элементов (РЗЭ) обладают большим ионным радиусом и высокой Льюисовской кислотностью, поэтому считается, что для кинетической стабилизации металлоорганических соединений ионов RE^{3+} необходимо использовать объемные анионные лиганды, такие как циклопентадиенил-анион или дианион циклооктатетраена. Еще лучше для кинетической стабилизации должны подходить лиганды с высокой локализацией ВЗМО, такие как дианионы нафталина, антрацена и их гетероатомные аналоги. Из всех подобных соединений хоть как-то изучены только комплексы с дианионом нафталина.

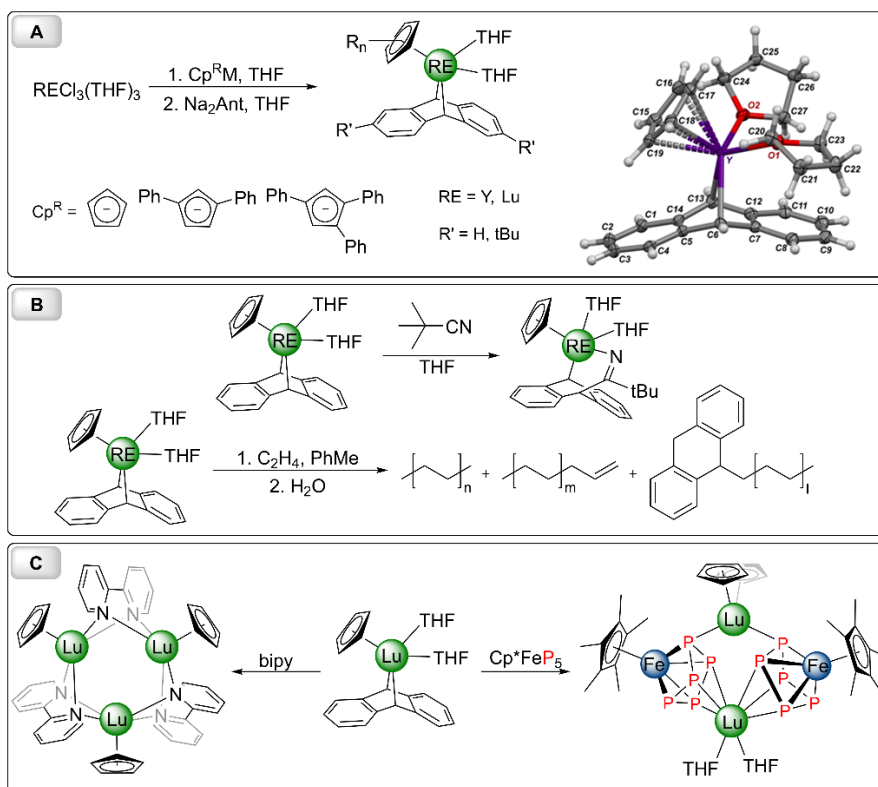


Рисунок 1. Синтез комплексов РЗЭ с дианионом антрацена (А) и их реакционная способность (В, С).

В данной работе нашей целью было изучение циклопентаденильных комплексов РЗЭ с дианионом антрацена типа $[\text{Cp}'\text{RE}(\text{Ant}')(\text{THF})_2]$, где Cp' – анион замещенного или незамещенного циклопентадиена, а Ant' – дианион антрацена или 2,6-дитретбутилантацена. Предложены два синтетических подхода к получению целевых комплексов, методом РСА определено строение полученных веществ. Изучена реакционная способность антраценидных комплексов в реакциях с широким кругом субстратов. Показано, что при взаимодействии с нитрилами ($t\text{BuCN}$, PhCN) и в реакции полимеризации этилена происходит внедрение реагента по связи $\text{RE}-\text{C}(9)_{\text{Anth}}$. В то же время при действии редокс-активных соединений (бипиридин, феназин, пентафосаферроцен) комплексы $[\text{Cp}'\text{RE}(\text{Ant}')(\text{THF})_2]$ реагируют как аналоги “ $\text{Cp}'\text{RE}(\text{I})$ ”.

Благодарности: работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №22-13-00312).

e-mail: daniil.bardonov@yandex.ru

Люминесцентные наночастицы NaGdF_4 , легированные ионами неодима (III)

Бетина А.А., Булатова Т.С., Мерещенко А.С.

*Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет,
Санкт-Петербург, Россия*

Кристаллические наноматериалы, содержащие ионы редкоземельных элементов, вызывают интерес у современных учёных благодаря широкому спектру практического применения. Подобные наноматериалы используются в качестве люминесцентных термометров, фотокатализаторов и сенсоров биологически активных веществ. Преимуществами использования в этих целях матриц NaLnF_4 (Ln – редкоземельный элемент) являются высокая химическая стабильность и низкая энергия фононов. В зависимости от условий синтеза наночастицы кристаллизуются в одной из двух полиморфных форм: кубической $\alpha\text{-NaYF}_4$ или гексагональной $\beta\text{-NaYF}_4$ фазах, однако только гексагональная фаза обладает выраженными люминесцентными свойствами. Было проведено множество исследований различных частиц на основе матрицы NaYF_4 , в то время как матрицы на основе других РЗЭ, в том числе NaGdF_4 , малоизучены, хотя присутствие парамагнитных ионов гадолиния и люминесцирующих ионов РЗЭ позволяет создавать бимодальные материалы.

Методом гидротермального синтеза были впервые синтезированы гибридные нанокристаллические люминофоры состава $\text{NaGd}_x\text{Nd}_{1-x}\text{F}_4$. Все синтезированные соединения имеют гексагональную сингонию и относятся к структурному типу типа $\beta\text{-NaYF}_4$. Ионы неодима изоморфно замещают ионы гадолиния, что приводит к небольшому увеличению параметров элементарной ячейки вследствие большего ионного радиуса ионов Nd^{3+} , чем Gd^{3+} . Образцы состоят из частиц размером около 50 нм. При увеличении содержания неодима(III) размер частиц практически не изменяется. При возбуждении на длине волны 808 нм в спектре люминесценции наблюдаются узкие полосы с максимумами на длинах волн 862, 893, 977, 1057 и 1377 нм, соответствующие f-f переходам иона Nd^{3+} . Наибольшей интенсивностью характеризуется излучательный переход с максимумом на 1057 нм (${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{9/2} + {}^4\text{F}_{5/2}$). Максимальная интенсивность люминесценции соответствует соединению состава $\text{NaGd}_{0.96}\text{Nd}_{0.04}\text{F}_4$, при дальнейшем легировании Nd^{3+} происходит концентрационное тушение за счёт диполь-дипольных и обменных взаимодействий.

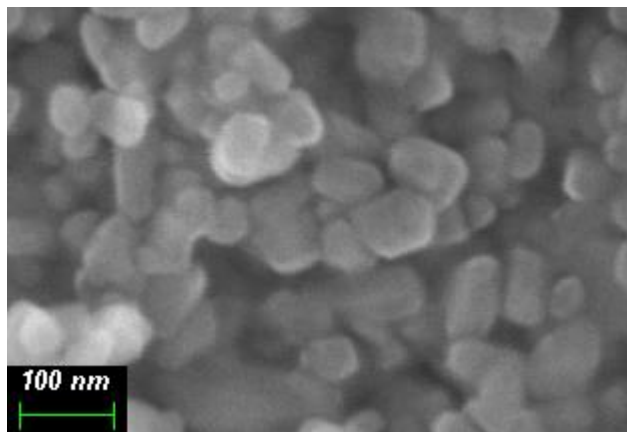


Рис. 1. Наночастицы NaNdF_4

Благодарности: Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Нанотехнологии», «Оптические и лазерные методы исследования вещества» и «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Криогенный отдел», «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Вычислительный центр», «Магнитно-резонансные методы исследования». Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских учёных МД-1191.2022.1.3.

e-mail: betina.ann@yandex.ru

СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕРЕФТАЛАТОВ СОСТАВА $(Eu_xLn_{1-x})_2bdc_3 \cdot 4H_2O$ ($M = La, Gd, Y$)

О.С. Буторлин, А.С. Петрова, Н.А. Богачев, М.Ю. Скрипкин, А.С. Мерещенко

*Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7-9,
Санкт-Петербург, 199034 Россия*

Металлорганические каркасные структуры на основе редкоземельных элементов (МОКС РЗЭ) представляют большой интерес как перспективные люминесцентные материалы. Благодаря уникальным фотолюминесцентным свойствам ионов лантаноидов, они находят своё применение в медицине, в качестве сенсоров, катализаторов, биомаркеров, люминесцентных термометров и т.д. Одно из направлений исследования этих соединений - поиск путей увеличения интенсивности и квантового выхода люминесценции. В частности, актуальным является поиск оптимального состава гетерометаллических МОКС РЗЭ, обладающих наибольшими интенсивностью люминесценции и квантовыми выходами. В настоящем исследовании изучены люминесцентные свойства терефталатов европия, допированных различными нелюминесцирующими РЗЭ $(Eu_xM_{1-x})_2bdc_3 \cdot 4H_2O$ ($Ln = Y, Gd, La; x=0,001-1$). Соединения были синтезированы методом прямой реакции в водных растворах с помощью хлоридов РЗЭ и терефталата натрия. Были проведены исследования структуры и люминесцентных свойств всех полученных соединений. Выявлено, что все соединения имеют одинаковую структуру. Интенсивность спектров люминесценции во всех соединениях зависела от концентрации иона Eu^{3+} . При концентрации европия 10-20 ат.% наблюдался наибольший квантовый выход для всех исследованных серий. При увеличении концентрации ионов Eu^{3+} наблюдалось концентрационное тушение. Установлено, что соединение состава $(Eu_{0,1}Gd_{0,9})_2bdc_3 \cdot 4H_2O$ имеет наибольший квантовый выход. Было подтверждено влияние природы и концентрации металла-допанта на люминесцентные свойства гетерометаллических терефталатов европия состава $(Eu_xLn_{1-x})_2(1,4-bdc)_3 \cdot 4H_2O$. Также установлено, что допированный ионами гадолиния(III) терефталат европия дает наибольший квантовый выход, и его максимум наблюдается для соединения $(Eu_{0,1}Gd_{0,9})_2(1,4-bdc)_3 \cdot 4H_2O$. На основании расчета эффективности образования возбужденного состояния 5D_0 сделан вывод, что ионы гадолиния усиливают скорость перехода энергии с T_1 уровня лиганда на уровень люминесцентного иона европия(III) 5D_0 .

Благодарности: Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Нанотехнологии», «Оптические и лазерные методы исследования вещества» и «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Криогенный отдел», «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Инновационные технологии композитных наноматериалов», «Магнитно-резонансные методы исследования». Работа поддержана Российским научным фондом, грант № 22-73-10040 «Гетерометаллические терефталаты редкоземельных элементов для создания люминесцентных сенсоров».

e-mail: olbuse@mail.ru

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОДНОВАЛЕНТНОГО ТУЛИЯ В СОСТАВЕ ИОДИДОВ TmI_x

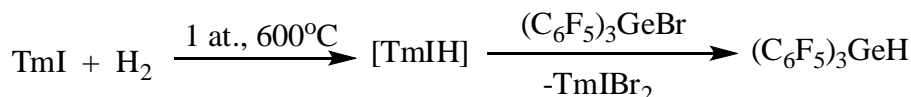
С. Ю. Бухвалова, А. А. Фагин, Т.А. Ковылина, Т.И. Куликова, О.В. Кузнецова, Н. М. Хамалетдинова, М. Н. Бочкарев

ИМХ РАН

В продолжение исследования свойств одновалентного тулия TmI изучены его реакции с H_2 , N_2 , CO_2 , $PhC\equiv CH$ и $PhC\equiv CPh$. В реакциях использовался TmI , находящийся в составе смеси TmI_x , образующейся в реакции тулия с иодом [1]. Для оценки химической активности TmI выбраны реагенты, не вступающие во взаимодействие с диiodидом TmI_2 , который является одним из компонентов исходной смеси TmI_x .

Установлено, что TmI при $600^\circ C$ реагирует и атмосферном давлении реагирует с водородом, давая продукт гидрирования $[TmIH]$, что подтверждается реакцией с $(C_6F_5)_3GeBr$, приводящей к образованию $(C_6F_5)_3GeH$ (схема 1).

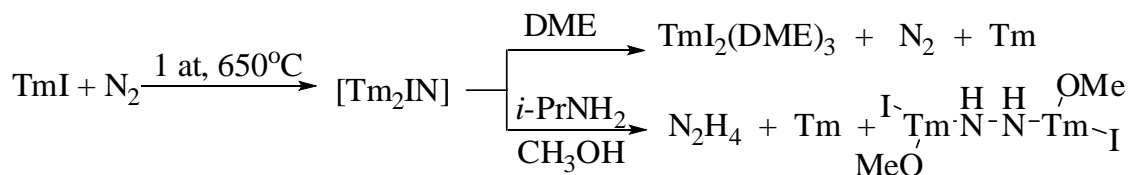
Схема 1



При нагревании смеси TmI_x в атмосфере азота до $650^\circ C$ начинается реакция: изменяется цвет смеси с коричневого на черный и повышается магнитный момент вещества с 6.1 до 7.4 БМ, что свидетельствует о переходе всех ионов тулия в трехвалентное состояние. Данные элементного анализа соответствуют брутто формуле $[Tm_2IN]$.

При помещении продукта в ДМЭ наблюдается выделение азота, раствор приобретает зеленый цвет, характерный для $TmI_2(DME)_3$, и выпадает осадок опилок тулия. Полученные данные позволяют заключить, что в принятых условиях азот реагирует и с TmI_2 , и с TmI , образуя валентную связь $Tm-N$. При взаимодействии продукта с ДМЭ происходит неожиданный обратный процесс - восстановление Tm^{3+} до Tm^{2+} и окисление $(N_2)^{2-}$ до $(N_2)^0$. Наблюдаемые превращения свидетельствуют о том, что молекула азота в данной реакции играет роль уникального моноэлементного редокс-активного лиганда. В подтверждение этого найдено, что при помещении продукта в изопропиламин с последующим гидролизом метанолом азот не выделяется, но образуется гидразин и комплекс состава $[TmI(OMe)NH_2]$

Схема 2



Реакцию TmI_x с углекислым газом проводили при $50\text{ }^\circ\text{C}$ в ультразвуковой бане. После нагревания смеси в течение 2 ч. экстрагированием ДМЭ из продуктов выделили йодид-оксалат тулия $(C_2O_4)TmI(DME)$ с выходом 17% в расчете на TmI . Продукт идентифицирован по данным элементного анализа и ИК-спектроскопии.

Реакция TmI_x с фенолом медленно протекает при $-50\text{ }^\circ\text{C}$ и значительно ускоряется при нагревании до комнатной температуры. Процесс сопровождается выделением водорода и образованием бесцветного раствора, из которого были выделены трийодид $TmI_3(DME)_2$, трифеноксид $(PhO)_3Tm(DME)$, идентифицированные по данным элементного анализа и ИК-спектроскопии, и монофеноксид $(PhO)TmI_2(DME)_2$, идентифицированный по данным РСА. Отсутствие среди продуктов ожидаемого дифеноксида $(PhO)_2TmI(DME)_2$, по-видимому, объясняется диспропорционированием образующегося первоначально монофеноксида $(PhO)TmI(DME)_n$ или исходного одновалентного иодида TmI .

Реакция TmI_x с фенилацетиленом в среде ДМЭ протекает при комнатной температуре, сопровождается выделением водорода, образованием трийодида $TmI_3(DME)_5$ и красно-коричневого продукта **A**, включающего TmI_3 и органические компоненты, содержащие (по данным ИК-спектроскопии) монозамещенный бензол, этиленовые и ацетиленовые группы. Кристаллов, пригодных для РСА, получить не удалось. В продуктах гидролиза вещества **A** методами ВЭЖХ и ГХ-МС найдены фенилацетилен, стирол, изомеры трифенилбензола и продукты димеризации фенилацетилена.

Реакция с дифенилацетиленом в ДМЭ тоже протекает при комнатной температуре и, что неожиданно, сопровождается выделением газа. Из смеси продуктов был выделен трийодид $TmI_3(DME)_5$ и не поддающаяся разделению смесь комплексов трехвалентного тулия, после гидролиза которой методами ВЭЖХ и ГХ-МС обнаружены стильбен, дифенилацетилен и продукт олигомеризации дифенилацетилена.

[1] А. А. Фагин, С.Ю. Бухвалова, М. Н. Бочкарев, *Коорд. хим.*, 48 (2022) 686-689

e-mail: sv-4.4.1991@iomc.ras.ru

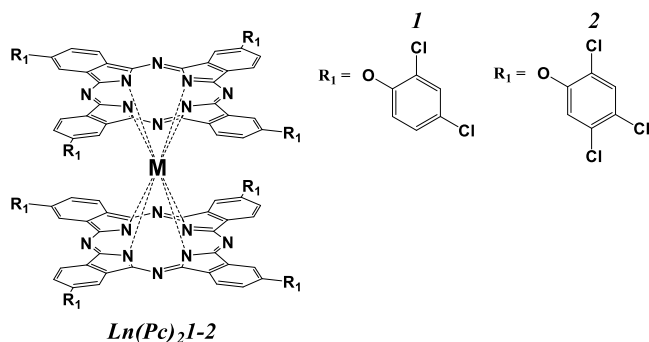
РАЗДЕЛЕНИЕ ЛИГАНДОВ И КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ(III) С ЗАМЕЩЕННЫМИ ФТАЛОЦИАНИНАМИ

А.С. Вашуриц,^{a,б} А.А. Ботнарь,^б Т.В. Тихомирова^б

а) *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН*

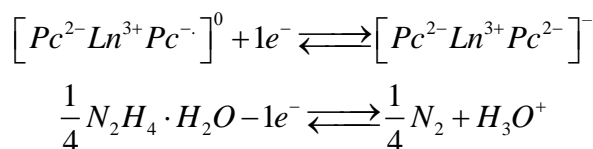
б) *Ивановский государственный химико-технологический университет*

В работе предложен подход к разделению смеси билигандных комплексов *f*-металлов, на примере эрбия(III) и неодима(III) с тетра-4-(2,4-дихлорфенокси/2,4,5-трихлорфенокси)замещенными фталоцианинами и соответствующих лигандов, образующихся в процессе синтеза [1]. Используемая для разделения фталоцианиатов *d*-металлов и свободного лиганда стандартная колоночная хроматография на силикагеле с применением хлороформа в качестве элюента оказалась в случае рассматриваемых металлофталоцианинов неэффективной.



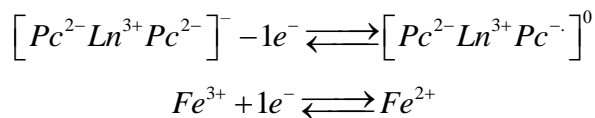
После стандартной очистки рассматриваемых комплексов 1-2 и регистрации электронного спектра поглощения для их растворов зафиксировано наличие двух максимумов поглощения при 690-700 нм и 720-730 нм, отражающих наличие примеси фталоцианинового лиганда. Для разделения образовавшейся смеси комплекса и лиганда нами использована редокс-активность комплекса.

Перед началом проведения колоночной хроматографии на силикагеле с использованием хлороформа в качестве элюента в раствор смеси лиганда и бисфталоцианината был добавлен гидразин-гидрат, что способствовало к переходу нейтрально-радикальной формы комплекса в восстановленную.



Далее образовавшийся сине-голубой раствор был внесен в хроматографическую колонку. Элюированием хлороформом был выделен соответствующий лиганд, при этом сэндвичевый комплекс в восстановленной форме оставался на стартовой линии. Далее в хроматографическую колонку был внесен раствор ацетилацетоната железа(III) в хлороформе. Применение именно ацетилацетоната в качестве аниона позволяет

растворяются комплексу в хлороформе и взаимодействовать с сэндвичевым макроциклом, образуя нейтрально-радикальную.



Нейтрально-радикальная форма при элюировании хлороформом является достаточно подвижной. На каждом этапе хроматографии осуществлялся спектральный контроль отбираемых проб.

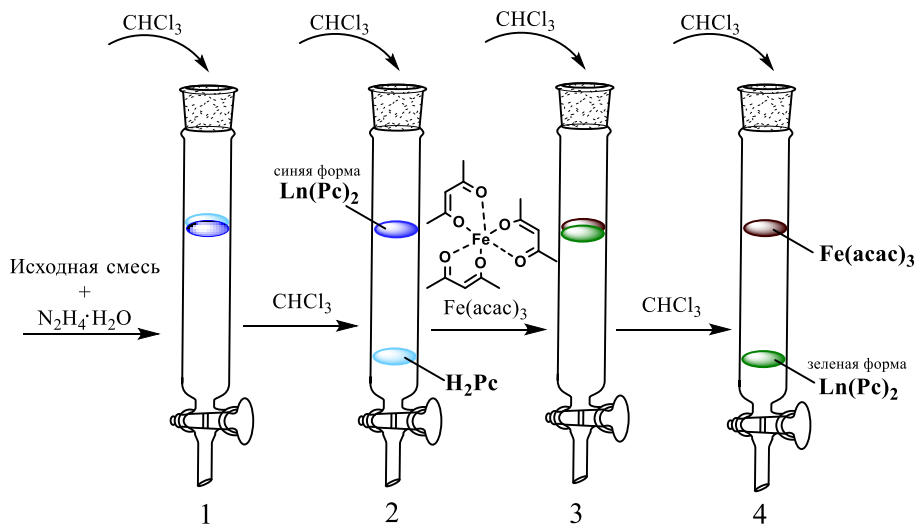


Схема колоночной хроматографии для разделения комплекса $Ln(Pc)_2$ и соответствующего лиганда H_2Pc

Таким образом, используя предложенную методику, была успешно разделена смесь свободного фталоцианинового лиганда и бисфталоцианината лантанида(III). Достоинствами данного метода можно выделить использование одного вида элюента в процессе колоночной хроматографии, а именно хлороформа, а также универсальность метода разделения, поскольку методика основана на особенностях природы сэндвичевого комплекса, образованного трехвалентным лантанидом.

[1] A.A. Botnar, T.V. Tikhomirova, A.S. Vashurin // Mendeleev Commun., 2023, 33, 729-731. DOI: 10.1016/j.mencom.2023.09.044

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-73-10158

e-mail: vashurin@igic.ras.ru

Разработка методов допирования аэрогеля GeO₂ ионами РЗЭ для люминесцентных применений

В.О. Веселова,^а Д.А. Хвощевская,^{а,б} О.М. Гайтко^а

а) Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья ИОНХ РАН, Москва, Россия

б) Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия

Диоксид германия широко используется в оптоэлектронике, так как служит отличной матрицей для легирования и позволяет получать люминофоры с диапазоном высвечивания от УФ-синего до ближнего инфракрасного диапазона. Также материалы на основе GeO₂ являются биосовместимыми и биостабильными для внедрения в организмы [1]. Получение аэрогелей на основе GeO₂, обладающих высокой пористостью и малым весом, позволит использовать такие материалы для измерений как *in vitro*, так и *in vivo*. Например, в качестве имплантатов они могут служить каркасом для роста и удержания клеток и могут использоваться в неинвазивных спектроскопических диагностических методах, в которых люминофоры возбуждаются рентгеновскими лучами [2].

В литературе имеются единичные описания получения GeO₂ аэрогелей путем гидролиза его алкокси-соединений [3]. Такой подход не позволяет контролировать свойства продукта из-за высокой скорости гидролиза, аэрогели имели малую площадь поверхности и высокую степень кристалличности. Нами был предложен значительно более простой и дешевый метод получения аэрогеля на основе диоксида германия, основанный на существовании устойчивых гелей в системе GeO₂-NH₃-H₂O [4].

Методы введения допантов в аэрогели хорошо изучены для материалов на основе SiO₂. Для равномерного распределения добавки в объеме используется либо модификация поверхности кремнийорганическими лигандами, либо согелирование. Создание германийорганических лигандов представляет собой отдельную сложную задачу, а согелирование затруднительно из-за высокой скорости гидролиза соединений германия по сравнению с соединениями ионов-допантов. Поэтому нами был предложен более простой способ введения ионов РЗЭ в структуру геля: а именно пропитка аквагеля (NH₄)₃H(Ge₇O₁₆)(H₂O)_x раствором соли иона допанта на этапе замены растворителя.

Методами спектрофотометрии, РСМА и АЭС-ИСП было показано, что в гель сорбируется до 60% ионов РЗЭ из пропиточного раствора, однако на этапе сверхкритической сушки большая их часть вымывается и содержание РЗЭ в аэрогеле варьируется от 0.4 до 15 ат.% в зависимости от исходной концентрации пропиточного раствора, условий получения аквагеля, времени пропитки и ряда других факторов.

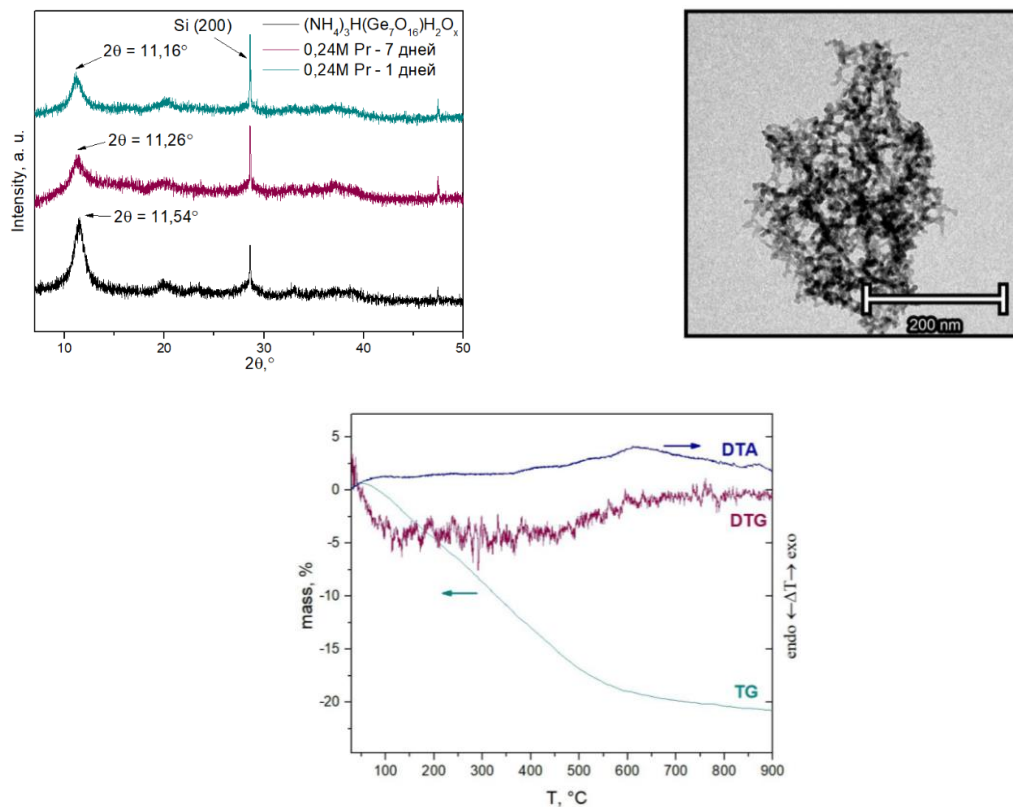


Рис. 1. Дифрактограмма образцов, полученных при пропитке гелей растворами РЗЭ с различной концентрацией в течение различного времени с внешним стандартом (а); Микрофотография образца, допированного празеодимом (0,24М, 7 дней), после отжига при 300°C (б); Термогравиметрическая кривая разложения $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{Ge}_7\text{O}_{16})(\text{H}_2\text{O})_x:\text{REE}^{3+}$ (в).

Отжиг аэрогеля состава $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{Ge}_7\text{O}_{16})(\text{H}_2\text{O})_x:\text{REE}^{3+}$ при 400°C позволил получить аморфный аэрогель состава $\text{GeO}_2:\text{REE}^{3+}$, что было подтверждено методами ИК и КР-спектроскопии. Удельная площадь поверхности полученных образцов после пиролиза находилась в диапазоне 400-700 м²/г, а объемная пористость достигала 93,5%.

- [1] Tiama T. M. et al. Effect of germanium oxide on the structural aspects and bioactivity of bioactive silicate glass //Scientific Reports. – 2023. – Т. 13. – №. 1. – С. 9582.
- [2] Allison S. W. et al. In vivo X-Ray excited optical luminescence from phosphor-doped aerogel and Sylgard 184 composites //Radiation Physics and Chemistry. – 2017. – Т. 135. – С. 88-93.
- [3] Zhang L. et al. Monolithic germanium oxide aerogel with the building block of nano-crystals // Materials Letters.– 2013. – Т. 104. – С. 41-43.
- [4] Патент N 2796091 Российская Федерация, МПК C01G 17/02 (2023.02), B82Y 40/00 (2023.02). Способ получения аэрогеля на основе аморфного диоксида германия: N 2022134896 : заявлено 28.12.2022 : опубл. 16.05.2023 / Гайтко О.М, Веселова В.О., Хвощевская Д.А., Котцов С.Ю.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-73-10182.

e-mail: ibvarvara@yandex.ru

Испытания экстракционной системы TODGA – Ф3 для межгруппового разделения РЗЭ и ТПЭ на модельных растворах

В.Л. Виданов,^{a,б} З.М. Алекберов,^б А.М. Кошечев^б

а) АО «ПРОРЫВ», Москва, Россия

б) АО «ВНИИНМ им. А.А. Бочвара», Москва, Россия

В настоящее время ряд стран, в том числе Россия, ведут работы по созданию замкнутого ядерного топливного цикла (ЯТЦ), в том числе с использованием реакторов на быстрых нейтронах (РБН). В процессе эксплуатации РБН существует возможность трансмутации радионуклидов америция, что позволяет предотвратить необходимость их длительного хранения. Для этих целей необходимо организовать переработку облученного ядерного топлива так, чтобы в результате передела получать чистую фракцию америция, которую можно будет добавлять в композицию вновь изготавливаемого ТВЭЛ.

При гидрометаллургической переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) РБН америций и кюрий практически полностью остаются в высокоактивном рафинате в трехвалентном состоянии. Близкими по химическим свойствам к Am (+3) являются осколочные редкоземельные элементы (РЗЭ), также остающиеся в высокоактивном рафинате.

В настоящее время в России создание производства по выделению и разделению америция и кюрия предусмотрено в рамках проектного направления «ПРОРЫВ» на модуле переработки отработанного ядерного топлива опытно-демонстрационного энергокомплекса (МП ОДЭК) [1].

В рамках проектного направления «ПРОРЫВ» предусмотрена двух стадийная технология выделения трансплутониевых элементов (Am и Cm). На первой стадии проводится экстракционное выделение концентрата РЗЭ и ТПЭ с дальнейшим получением индивидуальных фракций Am, Cm и фракции РЗЭ. Фракция Am направляется на трансмутацию, фракция Cm на длительную выдержку с последующим вовлечением образовавшегося Pu в ЯТЦ, а фракция РЗЭ в РАО.

По результатам лабораторных исследований и предварительных испытаний на модельных растворах, в качестве основной экстракционной системы для межгруппового разделения РЗЭ и ТПЭ была выбрана система TODGA – Ф-3.

В задачи данной работы входило проведение динамических испытаний для определения гидродинамической стабильности экстракционной системы, а так же определение уносов органической фазы.

Для проведения динамических испытаний экстракционных систем в АО «ВНИИНМ» был смонтирован экстракционный стенд, состоящий из аппаратов типа ЭЦ-33 производства АО "НИКИМТ-Атомстрой", общим количеством 42 ступени.

Время работы экстракционного стенда составило 31 час. За время работы стенда не наблюдалось образования осадков, устойчивых эмульсий, что говорит о высокой гидродинамической стабильности системы

В результате проведения динамического эксперимента извлечение Eu и Sm, как наиболее близких по поведению к ТПЭ элементов, составило более 99%. При этом на стадии экстракции La практически полностью остаётся в рафинате. Nd как основной элемент потока, экстрагируется на 64%. Zr практически нацело выходит в поток рафината, его концентрация в потоке составляет $0,62 \pm 0,03$ г/л, что составляет более 97,7% от его содержания в исходном растворе. Средняя концентрация Pd в рафинате фракционирования составляет $0,07 \pm 0,01$ г/л, что составляет около 90% от его содержания в исходном растворе. В остальных потоках схемы Pd не обнаруживается.

Определены уносы органической фазы с водными потоками, которые составили 44,8 г, или около 1,6 % от общего объёма органической фазы в системе. Основная часть потерь происходит с рафинатом – 25,4 г, что составляет 56,7 % от общего количества потерь.

[1] А.Ю. Шадрин, К.Н. Двоеглазов, О.А. Устинов / Радиохимия, 2016, 58(3), с. 234-241.

Благодарности: Работы выполнены в рамках проектного направления «ПРОРЫВ» под управлением Государственной Корпорации «Росатом»

e-mail: vlvidanov@bochvar.ru

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ СИНТЕЗА ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО Ca_2GeO_4 – ПРЕВОСХОДНОЙ МАТРИЦЫ ДЛЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

О.М. Гайтко ^a

Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья ИОНХ РАН, Москва, Россия

Ортогерманат кальция Ca_2GeO_4 является перспективной матрицей для различных оптических и лазерных приложений. Благодаря близости ионных радиусов, Ca^{2+} относительно легко заменяется на соответствующие двухвалентные и трехвалентные ионы лантаноидов ($\text{Ln}^{2+/3+}$), варьирование комбинации которых позволяет создавать люминофоры от фиолетового до красного цветов [1–3]. Ca_2GeO_4 , легированный Cr^{4+} , является одним из наиболее перспективных среди целой группы хромсодержащих материалов, интерес к которым обусловлен возможностью генерации лазерного излучения в диапазоне длин волн 1200 – 1500 нм. К преимуществам Ca_2GeO_4 относятся хорошая проводимость, превосходная химическая, механическая и термическая стабильность, отсутствие чувствительности к влаге [4]. Несмотря на то, что выбор метода синтеза зачастую определяет в дальнейшем функциональные свойства оптического материала, круг методов, предложенных для синтеза Ca_2GeO_4 очень ограничен: либо классический твердофазный синтез [5], либо синтез в расплаве солей [6]. Целью данной работы стала разработка нового метода синтеза высокодисперсного ортогерманата кальция. В качестве подходящего метода было предложено использовать эпоксидиндуцированное согелирование спиртовых растворов хлоридов кальция и германия с последующей сверхкритической и/или термической обработкой.

В качестве растворителей были рассмотрены этиловый, изопропиловый и н-бутиловый спирты, хорошо смешивающиеся как с хлоридом германия (жидкость при нормальных условиях), так и с флюидом CO_2 , что является неотъемлемым условием для проведения сверхкритической сушки. Типичная процедура получения геля представляла собой следующую последовательность действий: необходимое количество хлорида кальция растворяли в итоговом объеме соответствующего спирта, к полученному раствору последовательно добавляли хлорид германия и эпокись. Количество хлорида германия определялось стехиометрией Ca_2GeO_4 . В виду высокой скорости протекающих процессов необходимым этапом получения геля было предварительное охлаждение всех прекурсоров при температуре -18°C . Было установлено, что оптимальным мольным соотношением общего количества солей к спирту составляет 1:40. При данном соотношении хлорид кальция почти полностью растворялся и образовывался устойчивый слегка опалесцирующий золь. При меньшем количестве спирта значительная часть хлорида кальция оставалась нерастворимой на дне пробирки. При мольном соотношении больше чем 1:60 процесс гелеобразования происходил неравномерно по объему. Чтобы инициировать процесс гелеобразования в спиртовой раствор солей необходимо было ввести дополнительный агент - эпокись. В

качестве подходящего варианта могут выступать пропиленоксид и эпихлоргидрин. Однако эксперимент показал, что в присутствии пропиленоксида процесс гелеобразования носит более интенсивный характер и менее контролируем, поэтому в дальнейшем все опыты проводились с эпихлоргидрином. Было показано, что в диапазоне соотношений общего количества солей к эпихлоргидрину от 1:10 до 1:20 увеличение доли эпокси приводит к ускорению процесса гелеобразования. При соотношении 1:5 гель не образуется вовсе, а при соотношении 1:30 выпадает белый творожистый осадок. Оптимальное мольное соотношение для всех систем было определено как сумма солей германия и хлорида:спирт:эпихлоргидрин = 1:40:10. Время гелирования увеличивалось с увеличением длины углеродной цепи спирта и составляло для этилового спирта 10 минут, для изопропилового – 30 минут и для бутилового – 50 минут.

В результате сушки в сверхкритическом CO₂ спиртовых гелей образовывались сверхпрочные монолитные 3D-фрагменты аэрогелей. Рентгенофазовый анализ показал, что состав аэрогелей соответствует высокодисперсному карбонату кальция, при чем в случае н-бутилового спирта образовывалась только одна полиморфная модификация, ватерит, а этилового и изопропилового – две, ватерит и кальцит. Отжиг данных аэрогелей при 150°C в течение 18 часов приводил к полной аморфизации продукта. Было установлено, что однофазный ортогерманат кальция образуется при отжиге при температуре 550°C в случае использования изопропилового и н-бутилового спиртов и 650°C — этилового спирта. Данные РЭМ свидетельствуют, что отожжённые аэрогели состояли из изотропных частиц размером 50-70 нм вне зависимости от использованного растворителя. Площадь поверхности аэрогелей после отжига составляла 20-50 м². Ксерогели, полученные высушиванием гелей при 70°C, состояли из рентгеноаморфного вещества и CaGe₄O₉. Несмотря на то, что в случае ксерогелей для образования ортогерманата кальция не требовалось предварительное разложение карбоната кальция, вплоть до 750°C образование Ca₂GeO₄ не наблюдалось. Поскольку температура синтеза Ca₂GeO₄ из аэрогелей ниже, дальнейший отжиг ксерогелей не проводился.

Таким образом, была разработана методика, позволяющая получить высокодисперсный ортогерманат кальция при температуре 650°C, что на 700°C меньше чем температура твердофазного синтеза. В дальнейшем будет исследована возможность введения в состав образцов ионов РЗЭ и хрома на этапе согелирования.

Список литературы:

1. Koseva I. et al. *Optik*, 2020. Vol. 205, № December 2019. P. 164269.
2. Ermakova L. V., Leonidov I.I. *Mater. Lett.*, 2018. Vol. 233, № 62. P. 39–41.
3. Yang H.M. et al. *Mater. Res. Bull.* 2006. Vol. 41, № 4. P. 867–872.
4. Koseva I. et al. *Thermochim. Acta.*, 2016. Vol. 646. P. 1–7.
5. Yang H. et al. *J. Rare Earths*. 2010. Vol. 28, № 4. P. 519–522.
6. Ivanov V.A. et al. *J. Cryst. Growth*, 2015. Vol. 426. P. 25–32.

Благодарности: Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Работа поддержана Советом по грантам Президента РФ (стипендия СП-3092.2022.1.).

e-mail: olenka-gajtko@ya.ru

ЛАКТАТЫ И ПРОПИОНАТЫ МЕТАЛЛОВ — СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ПЛЕНОК НИКЕЛАТОВ РЗЭ

Р.А. Гашигуллин,^a М.П. Кендин,^{a,б} Д.М. Цымбаренко^б

а) Факультет наук о материалах МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва 119991, Россия

б) Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва 119991, Россия

Ортоникелаты РЗЭ (LnNiO_3) обладают искаженной структурой перовскита и благодаря кислородной нестехиометрии и содержанию трехвалентного никеля перспективны для применения в катализе, сенсорике, в качестве проводящих слоев и т.д. Одним из главных свойств никелатов РЗЭ является переход металл-полупроводник при понижении температуры и обратно – с выраженным гистерезисом – объясняемый переносом плотности состояний. Критическая температура перехода прежде всего зависит от среднего радиуса катиона в позиции РЗЭ. Однако этим же объясняются и синтетические проблемы: наличие трехвалентного никеля делает ортоникелаты нестабильными при высоких (порядка 1100К) температурах, кислородная нестехиометрия приводит к сильной зависимости хода кривой электросопротивление-температура от предыстории и морфологии образца. Стабилизация фазы ортоникелатов РЗЭ возможна в виде тонкой пленки на когерентной инертной подложке.

В данной работе разрабатывается методика нанесения тонких пленок никелатов РЗЭ методом химического осаждения из растворов. В качестве исходных веществ нами использованы соли пропионовой[1] ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$) и молочной[2] (α -гидроксипропионовой) кислот. Синтезированы координационные соединения металлов — РЗЭ и никеля, исследован их состав, строение и термическое поведение. В семействе лактатов РЗЭ общей формулой $\text{LnLact}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}-\text{Nd}, \text{Sm}-\text{Lu}, \text{Y}; n = 2-3$) выделены соединения четырех структурных типов цепочечного и молекулярного ди- и мономерного строения. Установлено, что нагревание гидратов состава $\text{LnLact}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ для РЗЭ начала ряда приводит к полному отщеплению молекул воды в одну стадию и образованию аморфных безводных соединений. В то же время, для РЗЭ конца ряда дегидратирование происходит в две стадии с образованием промежуточного кристаллического дигидрата $\text{LnLact}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ромбической симметрии. Полученные соединения растворяли в изопропанолу с добавлением диэтилентриамина и использовали для осаждения пленок состава LnNiO_{3-x} на монокристаллические подложки (001) LaAlO_3 , (001) SrTiO_3 и металлическую ленту-подложку $\text{LaMnO}_3/\text{MgO}/\text{HC276}$. Пленки охарактеризованы методами атомно-силовой микроскопии и рентгеновской дифракции, изучена температурная зависимость электросопротивления.

[1] М.П. Кендин, Р.А. Гашигуллин и др. *ЖНХ* 68(2023) 1293–1302.

[2] R. Gashigullin, M. Kendin, I. Martynova, D. Tsybarenko. *Molecules* **2023**, 28, 5896.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке РФФ (проект №22-73-10089)

e-mail: tsymbarenko@gmail.com

ТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ LaB_6 И CeB_6 В ДИАПАЗОНЕ 30–500 К

В.М. Гридчина,^а О.Н. Хрыкина,^{а,б} Н.Б. Болотина,^{а,б} Н.Ю. Щицевалова^в

а) НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

б) Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

в) Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины, Киев, Украина

Настоящая работа является частью фундаментального исследования, направленного на выявление структурных особенностей и их влияния на физические свойства соединений, относящихся к сильнокоррелированным системам и являющихся магнетиками. В качестве модельных объектов выбраны гексабориды Ce и La: LaB_6 является немагнитным материалом, а CeB_6 проявляет магнитное упорядочение.

Проведено 57 полных прецизионных рентгеноструктурных экспериментов с монокристаллами LaB_6 и CeB_6 с использованием дифрактометра XtaLaB Synergy-DW в температурном диапазоне 30–500 К. Структура уточнена в пространственной группе $Pm\bar{3}m$. В структурной модели атомы бора занимают частную позицию $6f$ (с координатами $x, 0.5, 0.5$, где x выражено в долях элементарной ячейки), а катионы – фиксированную позицию $1a$ (0, 0, 0). Октаэдры из атомов бора (B_6) образуют трехмерный каркас, большие полости которого заселены атомами металла. Величины факторов уточнения структурных моделей не превышали 2%.

На температурных зависимостях периодов кристаллической решётки (a_{cub}) не обнаружено резких скачков, свидетельствующих о структурном фазовом переходе. Большой интерес представляют неусредненные в кубическом классе симметрии параметры элементарной ячейки (рис. 1), поскольку все материалы данного типа (с каркасной структурой) подвержены влиянию кооперативного эффекта Яна–Теллера.

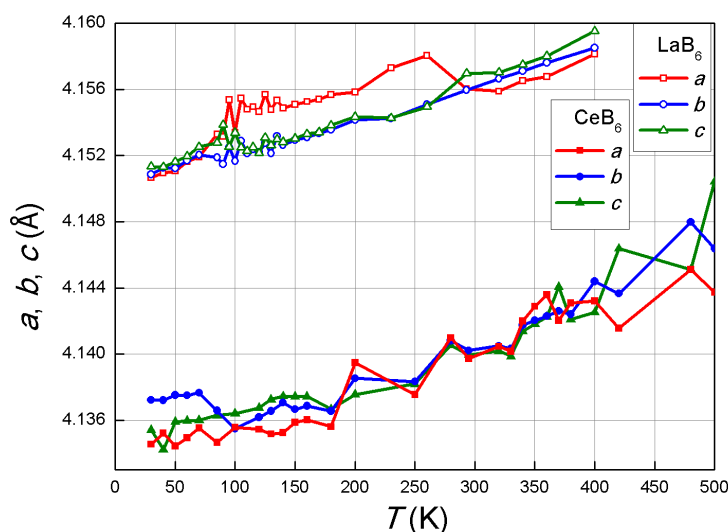


Рисунок 3 – Периоды кристаллической решетки неусреднённые в кубическом классе симметрии LaB_6 и CeB_6 .

Следует отметить, что ян-теллеровские искажения кубической решетки проявляются наиболее сильно при температурах 80–300 К в кристаллах LaB_6 , а в кристаллах CeB_6 ниже 180 и выше 350 К.

Каркас из ковалентно связанных атомов бора является общим мотивом для всего ряда гексаборидов редкоземельных элементов, так что для выявления изменений в структуре этих соединений достаточно анализировать именно температурное поведение борной подсистемы. По полученным структурным данным проведено моделирование параметров смещений атомов бора с применением модели Дебая (рис. 2).

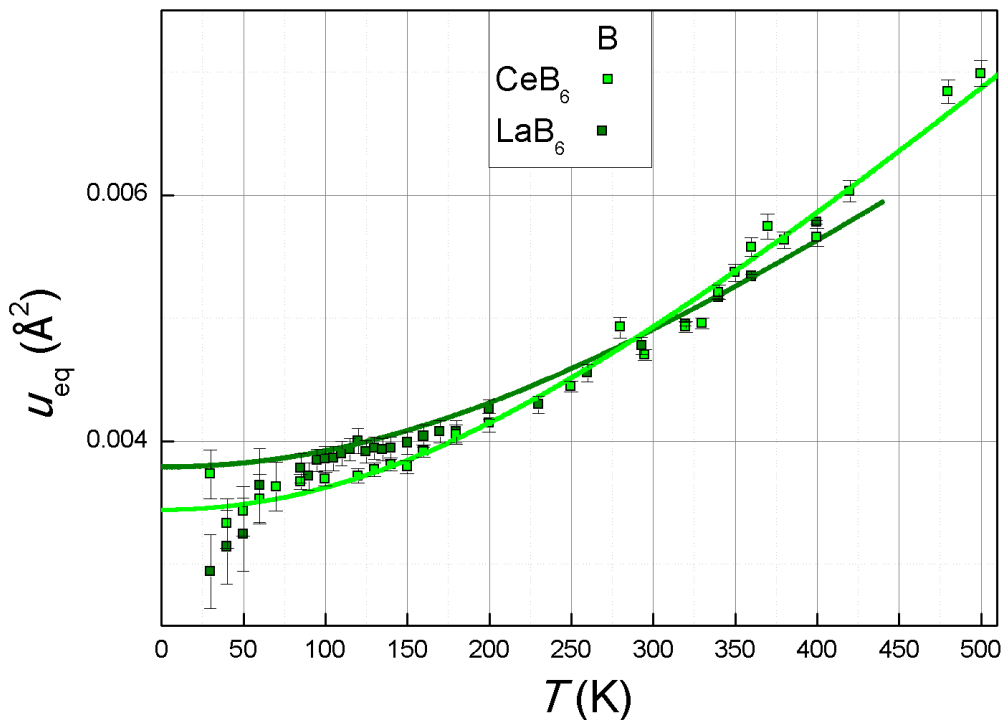


Рисунок 4 – Параметры смещений атомов бора в кристаллах LaB_6 и CeB_6 . Точками отмечены значения, полученные в результате уточнения структуры; линиями – результат моделирования.

Наклон зависимости параметров атомных смещений отвечает характеристической температуре, необходимой для описания фононного спектра системы. Отклонение экспериментальной зависимости от модельной (выше 340 К в CeB_6 , ниже 70 К в LaB_6) соответствует начавшимся изменениям физических свойств и говорит о возможном фазовом переходе.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 23-22-00297).

e-mail: gridchina.v@crys.ras.ru

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

С.Н. Головин,^a О.Е. Лебедева,^a С.А. Козюхин^б

а) ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет»

б) Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ), также известные как гидроталькитоподобные соединения, состоят из бруситоподобных октаэдрических гидроксидных слоев, в которых часть двухзарядных катионов замещена трехзарядными. Слои чередуются с пустотами межслоевого пространства, в которых находятся анионы, компенсирующие избыточный заряд слоев, а также нейтральные молекулы, главным образом, вода. Общую формулу СДГ можно выразить следующим образом: $[M(II)_{1-x} M(III)_x (OH)_2]^{x+} [A^{n-}_{x/n} \cdot yH_2O]^{x-}$, где M(II) и M(III) – катионы двух- и трехзарядных металлов соответственно, а A^{n-} – n-валентный анион. Слоистые двойные гидроксиды отличаются значительной композиционной гибкостью. К настоящему моменту получены СДГ весьма широкого как катионного, так и анионного состава. Гидроталькитоподобные структуры, содержащие редкоземельные элементы, также активно исследуются. Они представляют интерес из-за ряда специфических свойств, в том числе электрических.

В настоящей работе для девяти никель-алюминиевых образцов СДГ, содержащих катионы редкоземельных элементов – празеодима, неодима, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, эрбия, иттербия или лютеция – были оценены значения ширины запрещенной зоны. СДГ синтезированы методом соосаждения с гидротермальной обработкой. Степень замещения алюминия на трехзарядные катионы редкоземельных металлов для все образцов была одинакова и составляла 5%. Ширину запрещенной зоны рассчитывали по спектрам диффузного отражения с помощью функции Кубелки-Мунка. По полученным результатам можно заключить, что исследованные нами соединения являются широкозонными полупроводниками. Вид спектров аналогичен практически для всех образцов. Значения ширины запрещенной зоны для всех образцов оказались весьма близкими и лежат в диапазоне 2,75 – 2,80 эВ.

e-mail: golovin_s@bsu.edu.ru

Удачные и не очень примеры использования цитратного метода синтеза антимоанатов La и Bi

С.В. Голодухина,^a Л.С. Разворотнева,^{a,б} К.Р. Плукчи,^в Е.Ф. Попова,^a А.В. Егорышева^a

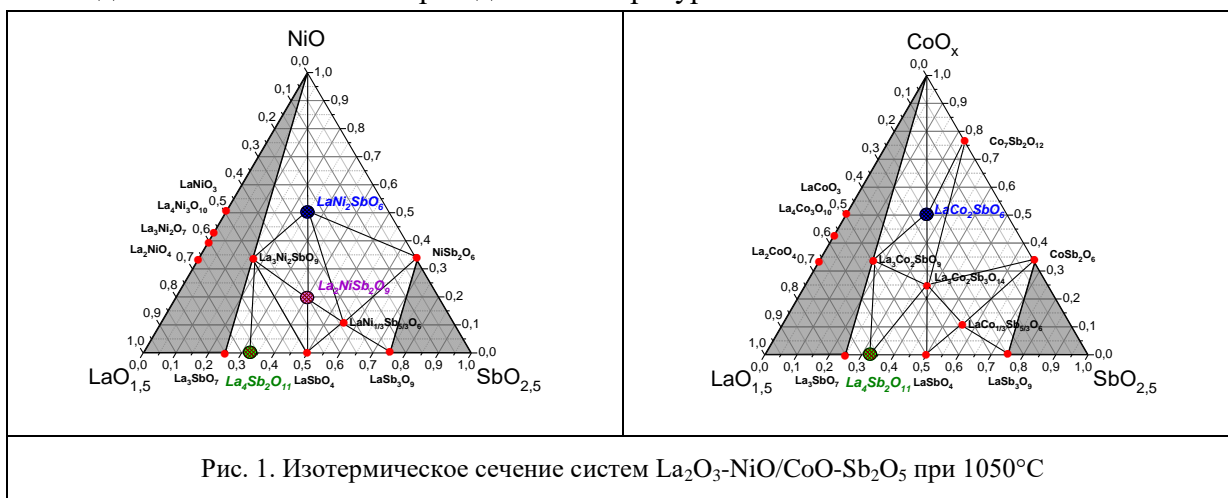
a) Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

б) НИУ «Высшая школа экономики», химический факультет

в) Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах

Антимоанаты РЗЭ, содержащие d-металлы, представляют интерес для изучения их магнитных, люминесцентных, каталитических свойств. Интерес к антимоанатам Bi и d-металлов продиктован также их применением в керамических материалах с нелинейной зависимостью силы тока от напряжения. Однако, несмотря на это, до сих пор не было проведено систематического поиска фаз, содержащих эти элементы. Сложность заключается в том, что синтез этих антимоанатов обычно требует высокотемпературного отжига, при котором может улетучиваться оксид сурьмы и меняться состав образца. В данной работе представлены примеры успешного и провального использования цитратного метода синтеза для получения сложных антимоанатов La или Bi, содержащих ионы Co, Ni, Zn и Mg.

Для того, чтобы провести поиск новых стабильных фаз антимоанатов нами были построены изотермические сечения систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-NiO-Sb}_2\text{O}_5$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CoO-Sb}_2\text{O}_5$ при 1050°C (рис. 1) и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CoO-Sb}_2\text{O}_5$ при 800°C в субсолидусной области. Обычным методом построения подобных изотермических сечений является выдержка при заданной температуре смеси оксидов до образования устойчивых при этой температуре фаз и установления равновесия между ними. Для ускорения достижения и гомогенизации прекурсоров равновесия мы использовали цитратный метод синтеза. Смеси нитратов La или Bi, нитрата d-элемента, Sb_2O_3 , лимонной кислоты и этиленгликоля нагревали до образования гомогенной смеси, высушивали, а затем отжигали. Равновесие считали установившимся, если дифрактограммы образцов при последовательных отжигках при одной температуре не изменялись.



Благодаря этому нам удалось синтезировать 5 новых фаз, в том числе фазу $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}$ на двойной граничной системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$, которая оказалась устойчива до 1060°C , а также фазы $\text{La}_2(\text{Co/Ni})\text{Sb}_2\text{O}_9$ и $\text{La}(\text{Co/Ni})_2\text{SbO}_6$. Только благодаря цитратному методу синтеза удалось синтезировать разлагающийся уже при 760°C антимоанат $\text{La}_2\text{CoSb}_2\text{O}_9$. При разложении этого антимоаната происходило нарушение стехиометрии, затруднявшее интерпретацию данных отжига при 1050°C .

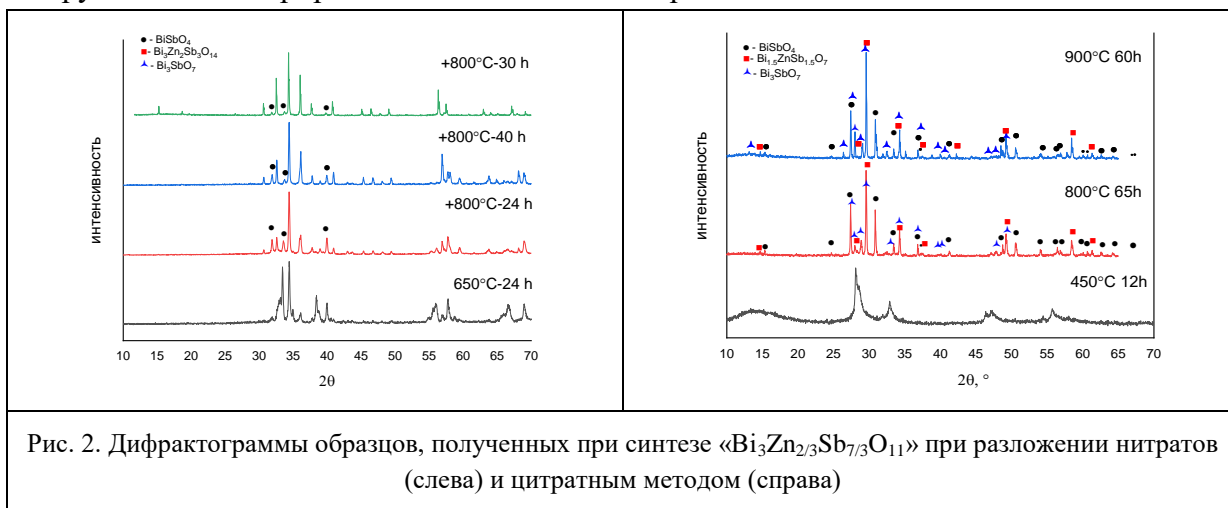


Рис. 2. Дифрактограммы образцов, полученных при синтезе « $\text{Bi}_3\text{Zn}_2/3\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$ » при разложении нитратов (слева) и цитратным методом (справа)

В случае системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CoO-Sb}_2\text{O}_5$ образцы удавалось синтезировать как твердофазным методом при отжиге 900°C , так и методами мягкой химии (соосаждение с последующим отжигом, разложение нитратов и цитратный метод) при 800°C . Разница температуры 100°C оказалась важной чтобы избежать подплавления образцов и вследствие этого потери оксида сурьмы. Использование цитратного метода позволило не только определить область существования твердого раствора на основе фазы $\text{Bi}_{1.5}\text{CoSb}_{1.5}\text{O}_7$, но и обнаружить новую устойчивую фазу $\text{Bi}_3\text{Co}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$.

Фазы сложных оксидов $\text{Bi}_3\text{M}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Mg}$), относящиеся к структурному типу KSbO_3 (пр. гр. Pn-3) были синтезированы нами впервые, хотя ранее фазовые равновесия в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Sb}_2\text{O}_5$ уже были изучены при 900°C . Однако в случае $\text{M}=\text{Zn}$ и Mg было обнаружено, что как твердофазный, так и цитратный метод приводили к образованию смеси фаз цинк- и магнийсодержащих антимоанатов висмута (рис. 2) при отжиге в течение 24 ч, а фазы $\text{Bi}_3\text{M}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$ ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Mg}$) появлялись только при более продолжительном отжиге, что, вероятно, обусловлено разной скоростью образования этих фаз. Получить однофазные образцы удалось при нагревании смеси нитратов Bi , Zn или Mg с Sb_2O_3 , причем фазы $\text{Bi}_3\text{M}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$ оставались стабильны при продолжительном отжиге при 800°C , что свидетельствует об термодинамической устойчивости.

Таким образом, цитратный метод синтеза позволил синтезировать новые никель- и кобальтсодержащие антимоанаты La , однако оказался не оптимальным для получения фаз $\text{Bi}_3\text{M}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Mg}$).

Благодарности: Работа выполнена при поддержке РФФ (грант № 23-23-00113).

e-mail: brightorangedandelion@gmail.com

ГТЕРОБИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНИДОВ С БЕТА-ДИКЕТОНАМИ В КАЧЕСТВЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В.Е. Гончаренко,^{а,б} Ю.А. Белоусов,^{б,в} И.В. Тайдаков^б

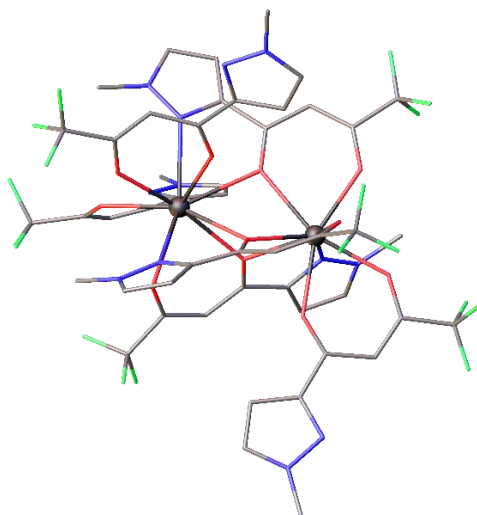
*а) Национально-исследовательский институт «Высшая школа экономики»,
Российская Федерация, г. Москва, 109028, ул. Мясницкая, д. 20*

*б) Физический институт Академии Наук им. П. Н. Лебедева, Российская Федерация, г.
Москва, 119991, проспект Ленинский, д.53 (Times New Roman, 12 Italic)*

*в) Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Российская
Федерация, г. Москва, 19991, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3*

Показано, что β-дикетоны, содержащие пиразольный заместитель, при реакции с неорганическими солями лантанидов приводят к образованию биядерных комплексов состава $[Ln_2(L)_6]$, где в координации участвуют не только атомы кислорода дикетонного фрагмента, но и атомы азота пиразольного заместителя. В таких комплексах в одной молекуле наблюдается различие в координационном окружении атомов лантанида, а именно координационные числа 8 и 10. Для подобных систем возможно распределение разноименных редкоземельных ионов по позициям из-за различия в радиусах этих ионов. Подобные системы ранее были рассмотрены с точки зрения перспективных магнитных материалов для хранения информации в квантовых компьютерах с использованием кудитов – квантовых систем, которые могут находиться в более, чем двух состояниях (в отличие от кубитов)[1].

В работе были установлены закономерности образования биядерных комплексов состава $[Ln_2(L)_5Cl]$, $[Ln_2(L)_6]$ и $[Ln(L)_3(phen)]$, где phen – 1,10-фенантролин.



[1] Luis, F., Alonso, P.J., Roubeau, O. et al. A dissymmetric $[Gd_2]$ coordination molecular dimer hosting six addressable spin qubits. *Commun Chem*, 2020. <https://doi.org/10.1038/s42004-020-00422-w>

e-mail: victo.goncharenko@gmail.com

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЗЭ ИЗ ОТВАЛОВ ФОСФОГИПСА АО «ВОСКРЕСЕНСКИЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ УДОБРЕНИЯ»

А.С. Гончаров, А.А. Рязанцев, Е.Ю. Либерман, П.И. Иванов

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва

Рост численности населения обостряет необходимость обеспечения человечества продовольствием, что, в свою очередь, вызывает потребность в интенсификации сельского хозяйства, в частности, путём применения удобрений NPK-триады, для производства которых необходимо применение экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК). Побочным продуктом производства ЭФК является фосфогипс. На сегодняшний день в России складировано свыше 13 млн тонн фосфогипса, что представляет существенную угрозу для окружающей среды.

Фосфогипс является источником редкоземельных элементов, широко применяемых в различных отраслях промышленности. Содержание редкоземельных металлов представляет интерес для их целенаправленного извлечения. Так, в зависимости от применяемой схемы производства ЭФК в фазу фосфогипса переходит примерно 50 - 90% РЗЭ. В настоящее время существует ряд крупных проектов по извлечению редкоземельных элементов (РЗЭ) из фосфогипса, реализуемых Госкорпорацией «Росатом» и ГК «Скайград» планируют реализовать проект по извлечению РЗЭ из фосфогипса в производстве АО «Воскресенские минеральные удобрения», что, несомненно, подчёркивает актуальность данного направления.

Объектом исследования являлся отвальный фосфогипс производства АО «ВМУ». Измельчённую навеску 100 г смешивали с раствором серной кислоты, (концентрация варьировалась в интервале 5–15 %мас.) в массовом соотношении Т:Ж = 1:1. Время выщелачивания варьировались от 30 до 120 минут. В ходе эксперимента происходил переход РЗЭ из фосфогипса в маточный раствор, который отделяли в последствии от нерастворимого осадка на фильтре Шотта. Из полученного раствора проводили осаждение гидроксидов РЗЭ с помощью гидроксида аммония. Контроль pH осуществлялся с помощью pH-метра «Аквилон».

Содержание РЗЭ определяли на оптико-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой «Agilent 5800 VDV ICP-OES». Пробы образцов вносились в автоклавы с контролем массы навески. Затем выдерживали в течение 15 мин. при комнатной температуре, далее в автоклавы вносилось 5 см³ деионизированной воды и пробы подвергались микроволновому воздействию.

Исследовано влияние параметров: дисперсности фосфогипса, продолжительности выщелачивания и концентрации серной кислоты - на степень выщелачивания РЗЭ из фосфогипса. Показана целесообразность применения для выщелачивания 10%-ного раствора серной кислоты.

Показано, что оптимальное время выщелачивания составило 1 час непрерывного перемешивания пульпы фосфогипса. Установлено, что наибольшее количество РЗЭ:

Ce, Gd, La, Nd, Pr и Y из маточного раствора осаждаются в интервале pH от 3 до 7, что обосновывает экономическую нецелесообразность проведения процесса осаждения до значений свыше нейтральных. (Рис. 1).

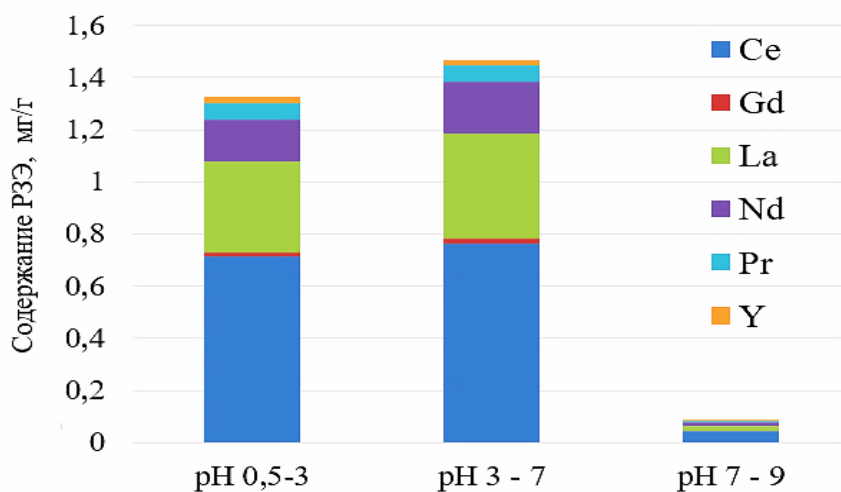


Рис.1 - Распределение PЗЭ в осадке в зависимости от pH осаждения

Выбор оптимальных технологических условий для гидроксидного осаждения PЗМ из сульфатной формы аммиачным раствором также имеет перспективу внедрения в промышленное производство минеральных удобрений наряду с фосфорсодержащими удобрениями и сульфата аммония, являющегося альтернативой взрывоопасной аммиачной селитре.

Так же, имеет смысл рассмотреть вариант осаждения компонентов маточного раствора гидроксидом кальция, который позволит не вносить новых ионов в состав, а свежий сульфат кальция будет пригоден в производстве вяжущих смесей для строительных нужд или для процессов конверсионной утилизации.

e-mail: andru8xa@gmail.com

КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОГЕЛЕЙ И СЛОИСТЫХ ГИДРОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Гуменюк В.М.,^а Япрынцева А.Д.^б

а) *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

б) *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия*

Особый интерес исследователей в последние годы привлекают «умные» материалы, свойства которых можно задавать внешним воздействием. К перспективному классу таких материалов можно отнести класс слоистых гидроксидов редкоземельных элементов (СГ РЗЭ). Их люминесцентные свойства можно варьировать, как путем изменения катионного состава СГ РЗЭ (например, твердые растворы с гадолинием тербием и европием), так и путем изменения анионного состава, сенсibiliзирующего или гасящего люминесценцию РЗЭ.

Инкапсулирование СГ РЗЭ в полимерные матрицы позволяет получать различные классы функциональных материалов, включая люминесцентные, биоматериалы и катализаторы. Перспективными полимерными матрицами для инкапсуляции неорганических частиц являются гидрогели – сетки гидрофильных полимерных цепей, способные к захвату большого количества воды. Высокая водоудерживающая способность, эластичность и биосовместимость гидрогелей делают их удобными для использования в тканеинженерных материалах, гибких носимых устройствах и биомедицине. Традиционно сырьём для создания многофункциональных гидрогелей служат в основном гидрофильные полимеры на основе побочных продуктов нефтепереработки (поливиниловый спирт, полиакриламид и т.д.), которые химически стабильны и обладают возможностью широкого варьирования механических свойств.

Целью работы стало получение композитных гидрогелей на основе СГ РЗЭ и ПВС. Синтез слоистых гидроксидов осуществлялся гидротермально-микроволновым методом (140°C, 30 мин) из смеси растворов, содержащей хлориды РЗЭ, 4-сульфобензоат калия и гексаметиленатрамин в мольном соотношении 1/2.5/1.43. Выбор данного катионного и анионного состава обусловлен хорошей изученностью люминесцентных свойств систем на основе Gd/Tb/Eu и бензолкарбоксилат-анионов. Синтез гидрогелей проводился путем растворения поливинилового спирта (5 %) в воде, диспергировании СГ РЗЭ в полученном растворе с последующим чередованием циклов (5) замораживания-оттаивания. Анализ состава, структуры и свойств полученных материалов проводили методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа и люминесцентной спектроскопии.

Для 5%-ых растворов ПВС получены композитные гидрогели с добавками слоистых гидроксидов состава $(\text{Gd}_{1-x-y}\text{Tb}_x\text{Eu}_y)_3(\text{OH})_7(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_5\text{S}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $(x=0.13, y=0.14$ и $x=0.34, y=0.02)$. Определено, что данные материалы обладают выраженными люминесцентными свойствами в диапазоне видимого спектра.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНИДОВ С ПОЛИДЕНТАНТНЫМИ N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

С.С. Дегтярева,^{a,б} Д.А. Бардонов,^{a,б} Д.М. Ройтерштейн^{a,б}

а) *Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, Россия*

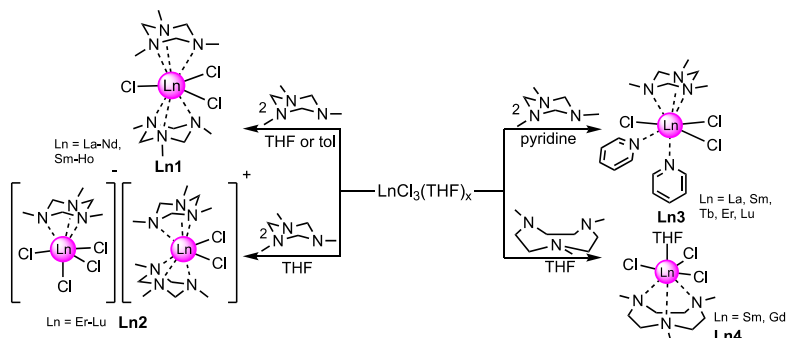
б) *Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», факультет химии, Москва, Россия*

Координационные и металлоорганические соединения лантанидов широко используются в химии. Они применяются в катализе, в качестве контрастных веществ для МРТ, в дисплеях и молекулярных термометрах.

В качестве предшественников в реакциях получения комплексов лантанидов с органическими лигандами чаще всего используются безводные галогениды лантанидов или их аддукты с тетрагидрофураном $\text{LnHal}_3(\text{THF})_x$. Однако низкая растворимость этих прекурсоров в органических растворителях сдерживает развитие химии лантанидов, поэтому в последнее время ведется активная работа по поиску новых исходных соединений для синтеза комплексов лантанидов.

Мы ожидали, что аддукты хлоридов редкоземельных элементов с полидентатными N-донорными лигандами будут обладать повышенной растворимостью в органических растворителях, поскольку введение этих лигандов в координационную сферу иона лантанида предотвращает ассоциацию и образование полиядерных комплексов, которые обладают более низкой растворимостью в органических растворителях.

В ходе выполнения данной работы мы синтезировали ряд комплексов лантанидов с 1,3,5-триметил-1,3,5-триазабициклононаном (Me_3tach) и обнаружили большое разнообразие структур для комплексов различных лантанидов с Me_3tach . Хлориды лантанидов начала ряда образуют в ходе реакции с Me_3tach структуру сэндвичевого типа (**Ln1**), лантаниды же с гольмия по лютеций (кроме тулия) кристаллизуются в виде комплексной ионной пары (**Ln2**). При проведении аналогичной реакции в пиридине образуются комплексы **Ln3**. В реакции хлоридов лантанидов с более стерически нагруженным лигандом 1,4,7-триметил-1,4,7-триазабициклононаном были получены комплексы **Ln4**. Комплексы **Ln1** хорошо растворимы в THF, толуоле и бензоле, но нерастворимы в алканах.



Высокая растворимость **Ln1** в некоординирующих растворителях открывает новые возможности для применения таких соединений в синтезе и в качестве катализаторов. Кроме того, проведенный анализ люминесцентных свойств показал, что система $[\text{LnCl}_3(\text{Me}_3\text{tach})_2]$ может быть перспективной для создания люминесцирующих соединений.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке РФФ (грант № 22-13-00312).

e-mail: ssdegyareva@edu.hse.ru

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ТЕРБИЙ(III)ФТАЛОЦИАНИНАТОСШИТОГО ТРИС- ТИАЗОЛОКСИМАТА КОБАЛЬТА

С.В. Дудкин,^a С.А. Белова,^a А.С. Белов,^a Я.З. Волошин^{a,б}

а) *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН*

б) *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН*

Макробициклические комплексы с инкапсулированным ионом металла (клатрохелаты) и их псевдомакробициклические аналоги являются представителями перспективного с практической и теоретической точки зрения класса координационных соединений с уникальными химическими и физическими свойствами, а также необычными спектральными характеристиками [1, 2].

Биядерный трис-тиазолоксиматный комплекс кобальта был получен по ранее разработанному нами способу [3, 4] темплатной конденсацией 4-ацетилтиазолоксима [5] и фталоцианината тербия(III) [6] на матрице – ионе кобальта(II) (схема 1).

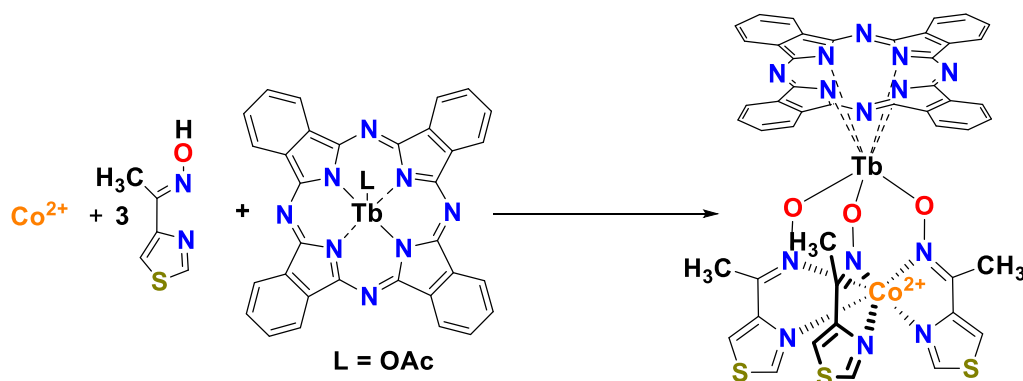


Схема 1

Состав и строение полученного комплекса установлены на основании данных элементного анализа, ЭСП, полядерной ЯМР-спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии.

[1] Волошин Я.З., Белая И.Г., Кремер Р. *Клеточные комплексы металлов: клатрохелаты возвращаются*. Изд-во Граница, Москва, 2018. 544 с.

[2] Волошин Я.З., Белая И.Г., Кремер Р. *Инкапсулирование: синтез, реакционная способность и практическое использование инкапсулирование ионов и молекул*. Изд-во Граница, Москва, 2019. 752 с.

[3] Dudkin S.V., Savkina S.A., Belov A.S., Voloshin Ya.Z. *Macroheterocycles* **2018**, 11(4). P. 418-420.

[4] Belova(Savkina) S.A., Dudkin S.V., Belov A.S., Nelyubina Yu.V., Novikov V.V., Zubavichus Ya.V., Voloshin Ya.Z. *Macroheterocycles* **2019**, 12(2). P. 193-197.

[5] De Maria P., Fontana A., Arlotta M., Chimichi S., Spinelli D. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1994**, P. 415-420.

[6] Субботин Н.Б., Томилова Л.Г., Костромина Н.А., Лукьянец Е.А. *Ж. общ. хим.* **1986**, 56(2), С. 397-400.

Благодарность: Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 24-23-00323)

e-mail: sdudkin@ineos.ac.ru

АМИДНЫЕ И КОМПЛЕКСЫ Ln(II) С НЕЙТРАЛЬНЫМИ ПИРАЗОЛИЛ-СОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

И. Д. Ермолин,^a Д. М. Любов,^a А. В. Черкасов,^a А. А. Трифонов^{a,б}

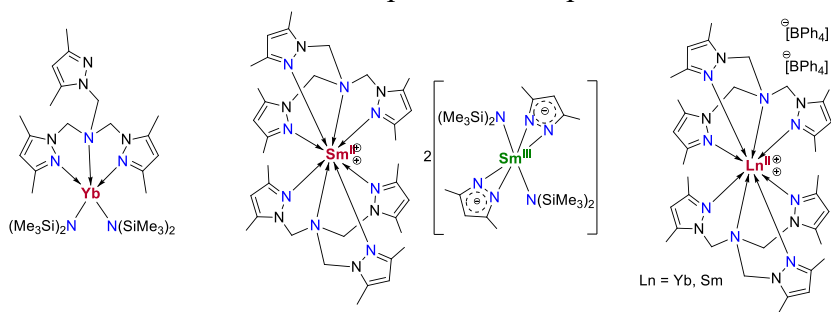
a) Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН,

603950, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49.

б) Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, 119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, 28

Одним из методов управления реакционной способностью металлокомплекса является введение в координационную сферу металла кинетически инертного лиганда-«зрителя». Использование таких лигандов, обеспечивающих определенную геометрию координационного окружения металлоцентра, позволяет в значительной мере управлять стабильностью и реакционной способностью металлокомплекса. В качестве лигандов-«зрителей» могут быть использованы не только моноанионные лиганды, которые связаны с металлоцентром прочными ковалентными Ln–O, либо Ln–N связями, но и нейтральные лиганды, которые связаны с металлоцентром за счет одновременной координации нескольких донорных атомов.

В качестве нейтрального полидентатного лиганда нами был использован трис(3,5-диметилпиразолилметил)амин (Трма), и на его основе были синтезированы бис(амидные) комплексы [Трма]Ln[N(SiMe₃)₂]₂ (Ln = Yb, Sm). Обнаружено, что в отличие от комплекса Yb^{II} его Sm^{II}-аналог нестабилен в растворе толуола. Распад [Трма]Sm[N(SiMe₃)₂]₂ сопровождается частичным окислением Sm²⁺ до Sm³⁺ и отрывом пиразолильных колец лиганда. Продуктом трансформации оказался смешановалентный ионный комплекс {Sm^{II}(Трма)₂}{Sm^{III}[N(SiMe₃)₂][C₃HN₂Me₂]₂}. При попытках получения катионных амидных производных при действии кислоты Бронстеда [HNEt₃][BPh₄]⁻ на [Трма]Ln[N(SiMe₃)₂]₂ вне зависимости от мольного соотношения реагентов происходило образование дикатионных комплексов {[Трма]₂Ln}²⁺{BPh₄}⁻₂. Методом РСА было установлено, что в кристаллическом состоянии Трма лиганд может быть как три-, так и тетрадентатным.



Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 23-13-00323).
e-mail: luboffdm@rambler.ru

1. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 4452.
2. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, 12367.
3. *Chem. Commun.*, **2018**, 54, 11280.

π···π ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СОКРИСТАЛЛАХ ОРГАНИЧЕСКИХ И СООТВЕТСТВУЮЩИХ ИМ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Л.М. Ефромеев, М.А. Шмелёв^а

Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН

Варьирование нековалентных взаимодействий позволяет направленно влиять на строение, химические и физические свойства веществ и материалов. Особенно принципиально их влияние при образовании полимерных структур координационных соединений с ароматическими лигандами. Помимо этого, π···π взаимодействия могут улучшать повышать параметры фотолюминесценцию.

В рамках данной работы исследовано строение и фотолюминесцентные свойства комплексов европия или тербия с анионами 4-аминотетрафторбензойной кислотой (Hram) и пиридином (Py), хинолином (Quin), фенантридином (Phtd) или 1,10-фенантролином (Phen). Получен ряд соединений ионного и молекулярного строения: $[Ln_2(pam)_8][HL]_2$ (L=Py, Quin; Ln=Eu, Tb), $[Eu_2(pam)_8(Phtd)][HPhtd]_2$, $[Ln_2(pam)_8(Phen)_2]$. Выявлено, что помимо классических водородных связей, образованных с участием водорода N-H группы, структурообразующим мотивом являются перекрывания π-систем и H-F водородные связи.

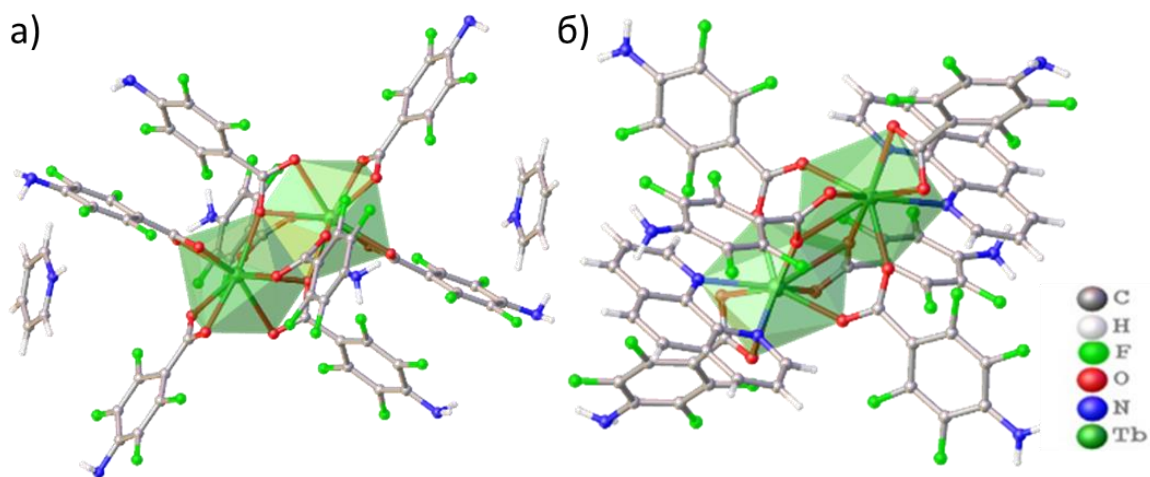


Рисунок 1. Строение соединения $[Tb_2(pam)_8][HPy]_2$ (а), $[Tb_2(pam)_8(Phen)_2]$ (б).

Стоит упомянуть, что в случае монодентатных лигандов образовывались необычные ионные соединения. В то время как использование хелатирующего 1,10-фенантролина приводит к образованию молекулярных комплексов. Были изучены фотолюминесцентные свойства полученных соединений РЗЭ. Наибольший квантовый выход наблюдался для молекулярного комплекса $[Eu_2(pam)_8(Phtd)][HPhtd]_2$ и составил 53%, в случае же ионных соединений присутствует LMCT переход, который снижает эффективность люминесценции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект номер 22-73-10192)

e-mail: lmefromeev@edu.hse.ru

Бис(алкильные) комплексы Ln^{III} с [O, N⁻, O]-пинцерным лигандом на основе *орто*-дизамещенного дифениламина

Х.А. Закария^{a,b} Д.М. Любов,^a А.А. Трифионов^{a,c}

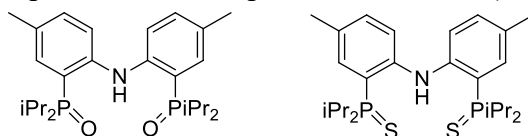
a) Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород

b) Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород

c) Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

Пинцерные лиганды находят широкое применение в координационной и металлоорганической химии d-переходных металлов¹ благодаря их прочной тридентатной координации с металлоцентрами, что обеспечивает высокую термическую и кинетическую стабильность их производных, а также высокую активность в различных каталитических превращениях.² Одним из преимуществ пинцерных лигандов является простота модификации их электронных и стерических свойств за счет изменения природы центрального атома, ковалентно связывающего ион металла, природы донорных групп, а также природы и размера линкера между координационными центрами лиганда, что позволяет варьировать геометрию и электронное строение металлокомплекса, обеспечивая тем самым контроль его реакционной способности.^{3,4}

В настоящем исследовании для синтеза алкильных комплексов Ln^{III} было предложено использовать новые пинцерные лиганды на основе дифениламина, содержащего в *орто*-положения фенильных колец донорные P=O, либо P=S группы. По реакции элиминирования алкана при действии дифениламина (2-(iPr₂PO)₂-4-Me-C₆H₃)₂NH на трис(алкильные) комплексы $Ln(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ (Ln = Sc, Y) были получены соответствующие бис(алкилы) [(2-(iPr₂PO)₂-4-Me-C₆H₃)₂N]Ln(CH₂SiMe₃)₂ (Ln = Sc, Y). Строение полученных металлокомплексов было подтверждено методом РСА и ЯМР спектроскопии. Напротив, в случае серо-замещенного дифениламина получить аналогичные гетреолигандные производные $Ln(III)$ не удалось.



Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-13-00323).

e-mail: hamzazakor@gmail.com; luboffdm@rambler.ru

1. Chemistry of Pincer Compounds (Eds.: D. Morales-Morales, C. Jensen), Elsevier *Science* **2010**
2. M. E. O'Reilly, A. S. Veige, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6325–6369.
3. S. Chakraborty, P. Bhattacharya, H. Dai, H. Guan, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1995–2003.
4. P. A. Chase, R. A. Gossage, G. van Koten, *Top. Organomet. Chem.* **2016**, *54*, 1–16.

СИНТЕЗ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Cu(II)-Ln(III) ПИВАЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ И ИХ МОДИФИКАЦИЯ N,O-ДОНОРНЫМИ КАРБОНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

У.И. Зарецкая, А.А. Бовкунова, Е.С. Бажина, М.А. Шмелев, Н.Н. Ефимов,
М.А. Кискин, И.Л. Еременко

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

Химическое конструирование $3d-4f$ комплексов является одним из перспективных путей создания новых веществ и материалов, обладающих свойствами мономолекулярных магнитов (single-molecule magnet, SMM). Благодаря способности проявлять свойства магнита на уровне одной молекулы такие соединения могут найти применение в создании устройств для сверхплотного хранения информации [1, 2].

Целью нашей работы был синтез $Cu^{II}-Ln^{III}$ пивалатных комплексов, изучение возможности их модификации N,O-донорными карбонильными соединениями и исследование влияния строения на их магнитные свойства.

Взаимодействием $Cu(NO_3)_2$, $Ln(NO_3)_3$ с пивалиновой кислотой (Hpriv) и органическим основанием, изопропиламином (H_2NPr^i), в соотношении 1:1:7:9 в MeCN при варьировании природы лантанида получены тетраядерные комплексы двух структурных типов: $(H_3NPr^i)_2[Cu_2Ln_2(piv)_{12}(H_2NPr^i)_2] \cdot 2MeCN$ ($Ln = Eu^{III}$) и $(H_3NPr^i)_2[Cu_2Ln_2(OH)_2(piv)_{10}(H_2NPr^i)_2] \cdot 2MeCN$ ($Ln = Dy^{III}, Yb^{III}$). В случае Gd^{III} и Tb^{III} аналогичные реакции ведут к образованию смеси обоих структурных типов, однако при увеличении количества основания в реакционной смеси нами были выделены кристаллы комплекса тербия второго структурного типа в чистом виде (схема 1).

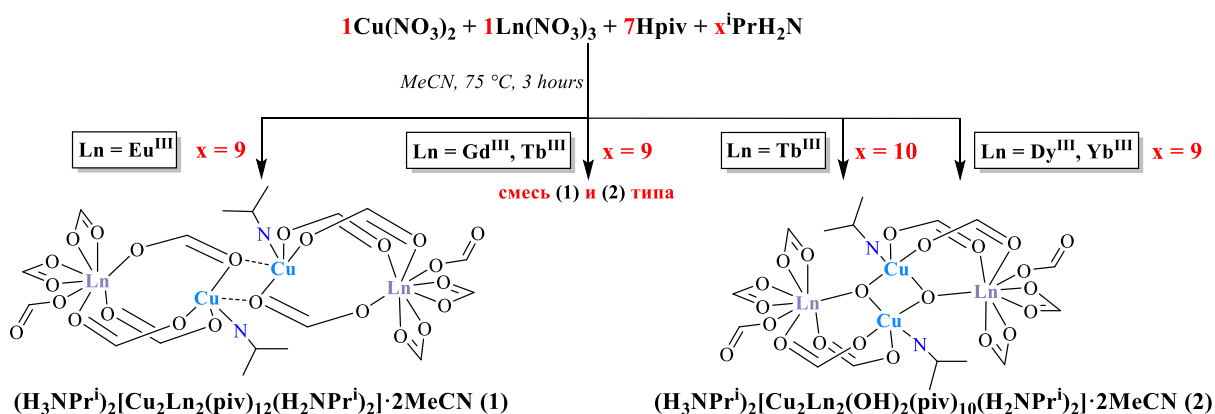


Схема 1

Найдено, что все реакции полученных $Cu^{II}-Ln^{III}$ комплексов ($Ln = Eu^{III}, Tb^{III}, Dy^{III}$) с пиридин-2-карбальдегидом (L^1), (фенил-2-пиридил)кетонем (L^2) или 8-оксихинолин-2-карбальдегидом (HL^3) в MeCN приводят к нуклеофильному присоединению координированного к атому меди изопропиламина по карбонильной группе добавляемых N,O-донорных соединений. В результате в реакционной системе *in situ* образуются азометиновые лиганды, которые входят в состав новых би- и тетраядерных комплексов (схема 2).

Взаимодействие $(\text{Pr}^{\text{I}}\text{NH}_3)_2[\text{Cu}_2\text{Eu}_2(\text{piv})_{12}(\text{Pr}^{\text{I}}\text{NH}_2)_2] \cdot 2\text{MeCN}$ (**1_{Eu}**) и $(\text{H}_3\text{NPr}^{\text{I}})_2[\text{Cu}_2\text{Tb}_2(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{NPr}^{\text{I}})_2] \cdot 2\text{MeCN}$ (**2_{Tb}**) с L^1 или L^2 ведет к формированию схожих биядерных комплексов $[\text{CuLn}(\text{H}_2\text{O})(\text{piv})_5(L)]$ (**3**: $\text{Ln} = \text{Eu}$, $L = L^{1*}$; **4**: $\text{Ln} = \text{Eu}$, $L = L^{2*}$; **5**: $\text{Ln} = \text{Tb}$, $L = L^{1*}$; **6**: $\text{Ln} = \text{Tb}$, $L = L^{2*}$). В случае реакции исходных гетерометаллических комплексов европия(III) и тербия(III) с HL^3 образуются отличающиеся по строению соединения $[\text{Cu}_2\text{Eu}_2(\text{piv})_8(L^{3*})_2] \cdot 2\text{MeCN}$ (**7**) и $[\text{CuTb}(\text{H}_2\text{O})(\text{piv})_4(L^{3*})]$ (**8**) соответственно.

Реакция $(\text{H}_3\text{NPr}^{\text{I}})_2[\text{Cu}_2\text{Dy}_2(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{H}_2\text{NPr}^{\text{I}})_2] \cdot 2\text{MeCN}$ (**2_{Dy}**) с L^1 приводит к последовательной кристаллизации двух биядерных соединений $[\text{CuDy}(\text{piv})_5(L^{1*})]$ (**9**) и $[\text{CuDy}(\text{H}_2\text{O})(\text{piv})_5(L^{1*})]$ (**10**). Взаимодействием исходного диспрозийсодержащего соединения с L^2 получен комплекс $[\text{CuDy}(\text{H}_2\text{O})(\text{piv})_5(L^{2*})]$ (**11**), имеющий схожее с **3-6**, **8** и **10** строение. Замена в реакции пиридилсодержащего карбонильного соединения на HL^3 ведет к кристаллизации тетраядерного комплекса $[\text{Cu}_2\text{Dy}_2(\text{piv})_8(L^{3*})_2]$ (**12**).

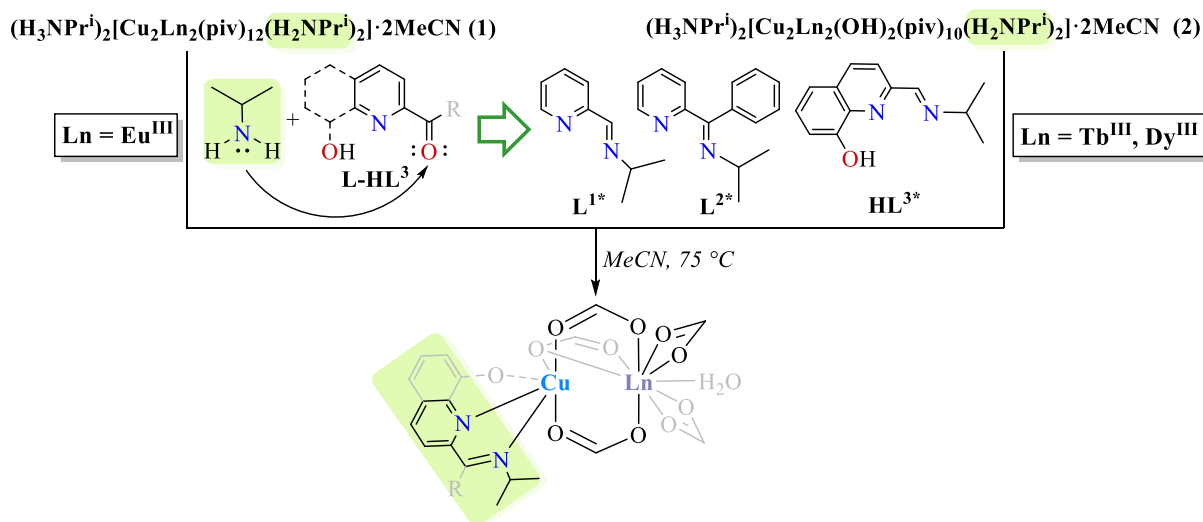


Схема 2

По данным магнетохимических измерений исходные тетраядерные соединения диспрозия(III) и иттербия(III) обладают свойствами мономолекулярных магнитов (**2_{Dy}**: $\tau_0 = 2.1 \times 10^{-7}$ с, $\Delta E/k_B = 18$ К; **2_{Yb}**: $\tau_0 = 1.0 \times 10^{-9}$ с, $\Delta E/k_B = 30$ К).

На примере полученных $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Dy}^{\text{III}}$ соединений было показано, что координация хелатирующих азометинов привела к перестройке металлоостова молекул исходного комплекса, а также к изменению координационного окружения металлоцентров. Из биядерных соединений с L^{1*} только комплекс, не содержащий в составе молекулу воды, демонстрирует поведение мономолекулярного магнита (**9**: $\tau_0 = 3.3 \times 10^{-7}$ с, $\Delta E/k_B = 25.8$ К). Для **11** и **12** выявлено наличие медленной релаксации намагниченности.

Литература

1. Osa S., Kido T., Matsumoto N., Re N., Pochaba A., Mrozinski J. A tetranuclear 3d–4f single molecule magnet: $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{LTb}^{\text{III}}(\text{hfac})_2]_2$ // J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 420;
2. A. Dey, P. Bag, P. Kalita, V. Chandrasekhar // Coord. Chem. Rev., 2021, 432, 213707.

e-mail: ulyanazaret@gmail.com, evgenia-vo@mail.ru

ОСОБЕННОСТИ МОДУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ДИОРТОСИЛИКАТОВ ПОЛИСОМАТИЧЕСКОЙ СЕРИИ ЧЕВКИНИТА



Е.С. Зарубина,^a С.М. Аксенов,^a Р.К. Расцветаева^b

а) ФИЦ Кольский научный центр РАН, Апатиты

б) НИЦ «Курчатовский институт», Москва

Группа чевкинита объединяет природные и синтетические моноклинные диортосиликаты или, точнее, оксосиликаты с Si_2O_7 -диортогруппами, имеющие общую кристаллохимическую формулу $A_4BC_2D_2(Si_2O_7)_2O_8$ [1], где A – REE^{3+} , Sr, Ca, с координационными числами от 8 до 10; B , C и D – катионы Ti, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zr, Cr^{3+} , Mg, Nb, Mn^{2+} , Al, которые располагаются в октаэдрических позициях структуры. Основой их кристаллических структур является микропористый гетерополиэдрический квазикаркас, образованный двумя типами слоев – октаэдрическим слоем рутилового типа $[C_2D_2O_8]$, из октаэдров, центрированных C - и D -катионами, и гетерополиэдрическим слоем $[B(Si_2O_7)]$, из октаэдров и Si_2O_7 диортогрупп. Крупные каналы, располагающиеся в плоскости гетерополиэдрического слоя, заполнены A -катионами, которые компенсируют общий отрицательный заряд гетерополиэдрического квазикаркаса. В зависимости от особенностей объединения октаэдрического и гетерополиэдрического слоев в группе чевкинита выделяются структурные типы чевкинита и перрьерита, отличающиеся, в первую очередь, углом моноклинности ячеек.

В настоящее время группа чевкинита объединяет 12 самостоятельных минеральных видов. Кроме того, известны и синтетические аналоги этих минералов, которые характеризуются широкими вариациями химического состава и обладают рядом физическим свойств, включая транспортные [2], диэлектрические [3] и магнитные [4], что делает их перспективными материалами. Поскольку минералы группы чевкинита характеризуются модулярным строением [5], а также принадлежат к полисоматической серии с общей формулой $\{A_4B(T_2O_7)_2\}\{C_2D_2O_8\}_m$ ($m = 1, 2$), в основе которой лежат модули рутилового типа [6], то актуальным является анализ представителей данной группы с точки зрения комбинации OD-теории и модулярной кристаллохимии [5,7].

Структурный тип чевкинита отличается тем, что его гетерополиэдрические слои сдвинуты вдоль $[010]$ [5]. С использованием формализма OD-теории (широко применяемой для описания политипов и модулярных структур [5,7]) нами было установлено, что в представителях группы чевкинита октаэдрический и гетерополиэдрический слои можно описать в следующем виде [8]:

– Слой L_{2n} с симметрией $Stm(m)$ (в круглых скобках указано направление укладки слоев) соответствует октаэдрическому $\{C_2D_2O_8\}$ -слою;

– Слой L_{2n+1} с симметрией $C12/m(1)$ соответствует гетерополиэдрическому $\{A_4B(T_2O_7)_2\}$ -слою.

Слои обоих типов (L_{2n} и L_{2n+1}) имеют близкие трансляционные вектора \mathbf{a} и \mathbf{b} ($a \sim 13.7 \text{ \AA}$, $b \sim 5.7 \text{ \AA}$) и чередуются вдоль направления \mathbf{c} . Поскольку симметрия L_{2n} слоя выше симметрии L_{2n+1} слоя, то возможна политипия, а симметрия всех возможных политипов (как упорядоченных, так и неупорядоченных) может быть описана следующим OD-группоидом симметрии:

$$C 1 \frac{2}{m} (1) \quad C \frac{2}{m} \frac{2}{m} \left(\frac{2}{m} \right), \\ [r, s]$$

где первая линия содержит информацию о симметрии обоих типов OD-слоев, а вторая – об их сдвиге друг относительно друга. В зависимости от значений сдвига соседних OD-слоев в едином OD-семействе чевкинита можно выделить два OD-подсемейства: $r = 0$, $s = 0$ для структурного подсемейства перрьерита и $r = 1/4$, $s = 0$ для структурного подсемейства чевкинита. Подобный характер политипии объясняет сложное двойникование в минералах и синтетических соединений группы чевкинита по $\{001\}$, так как частичные (λ - ρ) операции симметрии OD-структур часто являются элементами симметрии двойников [9].

Представители модулярной серии структур с общей формулой $\{A_4B(T_2O_7)_2\}\{C_2D_2O_8\}_m$ ($m = 1, 2$) различаются также количеством октаэдрических слоев рутилового типа [5]. Все природные и большинство синтетических представителей характеризуются $m = 1$, то есть содержат только один октаэдрический слой, а единственным соединением с $m = 2$ содержащим два слоя рутилового типа является синтетический силикат $\alpha\text{-La}_4\text{Ti}_9\text{Si}_4\text{O}_{30}$ ($=\alpha\text{-}\{La_4Ti(Si_2O_7)_2\}\{Ti_4O_8\}_2$) [6].

Таким образом, выполненный нами кристаллохимический анализ структур природных и синтетических представителей группы чевкинита в рамках формализма OD-теории позволил объединить их в единое OD-семейство, что позволило как выделить два структурных подсемейства, так и проанализировать симметрию гипотетических политипов.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 20-77-10065-П.

e-mail: aks.crys@gmail.com

Литература:

1. R. Macdonald, B. Bagiński, H.E. Belkin, M. Stachowicz. *Am. Mineral.*, **2019**, *104*, 348.
2. M.S. Sheikh, J. Meng, R. Jacobs et al. *ECS Meeting Abstracts*, **2023**, *MA2023-01*, 2803.
3. H. Wang, B. Li, H. Lin, W. Chen, L. Luo. *Int. J. Appl. Glass Sci.*, **2014**, *5*, 436.
4. D. Abeysinghe, M.D. Smith, J. Yeon, G. Morrison, H.-C. zur Loye. *Inorg. Chem.*, **2016**, *55*, 1821.
5. G. Ferraris, E. Makovicky, S. Merlino. *Crystallography of Modular Materials*, OUP, 2008.
6. S. Wang, S.J. Hwu. *JACS*, **1992**, *114*, 6920.
7. S.M. Aksenov, D.O. Charkin, A.M. Banaru et al. *J. Struct. Chem.*, **2023**, *64*, 1797.
8. С.М. Аксенов, Е.С. Зарубина, Р.К. Расцветаева и др. *Литмосфера*, **2024**. (в печати)
9. M. Nespolo, G. Ferraris, S. Đurovič, Y. Takéuchi. *Zeit. Krist.*, **2004**, *219*, 773.

НОВЫЕ СМЕШАННОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ЕВРОПИЯ И ТЕРБИЯ С ТРИФТОР(β-ДИКЕТОНАТНЫМ) ЛИГАНДОМ

Иванова А.А.,^а Гончаренко В.Е.,^{б,в} Белоусов Ю.А.^{а,б,в}

а) Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы,
1, Москва, 119991 Россия

б) Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский пр-т, 53, стр. 19, Москва,
119991 Россия

в) Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,
факультет Химии, ул. Вавилова, 7, Москва, 117312 Россия

Получены комплексы состава $[\text{LnL}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ и $[\text{LnL}_3(\text{TPPO})_2]$, а также $[\text{LnL}_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})]$, Ln = Tb, Eu (рис. 1), где в качестве лиганда L был выбран 4,4,4-трифтор-1-(фуран-2-ил)бутан-1,3-дион, так как энергия его триплетного уровня (20500 см^{-1}) близка к энергии резонансного уровня катионов Tb^{3+} (20400 см^{-1}). Изучены люминесцентные свойства полученных соединений и показано, что цвет люминесценции и вклад в эмиссию переходов тербия и европия существенно зависят от температуры, что делает полученные объекты перспективными в качестве люминесцентных термометров.

Для изучения особенностей термометрического отклика синтезировали серию образцов с $\text{Ln}=\text{Tb}_x\text{Eu}_{1-x}$, $x = 99.85, 99.7, 99.55, 99.4$. При попытке получить чистый монометаллический комплекс оказалось, что даже небольшой примеси европия, которая присутствовала в нитрате тербия, достаточно, чтобы полностью подавить люминесценцию тербия при комнатной температуре. Однако при снижении температуры до температуры жидкого азота наблюдалась желто-зеленая люминесценция ионов Tb^{3+} (рис. 2).

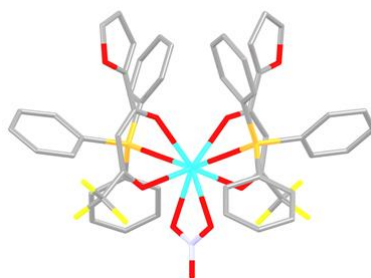


Рис. 1. Кристаллическая структура комплекса $[\text{TbL}_2(\text{NO}_3)(\text{TPPO})]$



Рис. 2. Изменение цвета люминесценции комплексов $[\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}\text{L}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ при изменении температуры от 77 К до комнатной температуры

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке РФФ в рамках проекта № 23-23-00393.

e-mail: anna.ivanova@chemistry.msu.ru

Влияние кристаллической структуры молекулярных и полимерных комплексов Eu(III) с β-дикетонами на люминесцентные свойства.

М.М. Исламов,^а В.Е. Гончаренко,^{б,в} Ю. А. Белоусов^{а,в}

а) *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Российская Федерация, г. Москва, 19991, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3*

б) *Национально-исследовательский институт «Высшая школа экономики», Российская Федерация, г. Москва, 109028, ул. Мясницкая, д. 20*

в) *Физический институт Академии Наук им. П. Н. Лебедева, Российская Федерация, г. Москва, 119991, проспект Ленинский, д. 53*

Реакция $\text{Eu}(\text{OH})_3$ и 4,4,4-трифтор-1-(1,5-диметил-1Н-пиразол-4-ил)бутан-1,3-диона (HL) в различных неводных средах привела к образованию 9 новых кристаллических структур с общей формулой $\text{Eu}(\text{L})_3(\text{Solv})_x$, где Solv и x зависят от выбора растворителя (Solv = MeOH, EtOH, iPrOH, nPrOH, iBuOH, nBuOH, tBuOH, H₂O) и x=1, 2. Кроме того, из раствора этанола был выделен линейный полимер с формулой $[\text{Eu}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})]_n$. Мы показали, что природа растворителя играет решающую роль в кристаллообразовании полимерных дикетонатов Eu^{3+} , мало описанных в предыдущих исследованиях. Для ряда растворителей (nPrOH, iPrOH, nBuOH, iBuOH, tBuOH) кристаллическая фаза состава $\text{Eu}(\text{L})_3(\text{Solv})_2$ является метастабильной, и со временем происходит ее постепенная аморфизация, а затем переход в полимерную фазу состава $[\text{Eu}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})]_n$.

e-mail: marat310105@gmail.com

ПОЛУЧЕНИЕ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ФТОРИДНО-ОКСИДНОГО КОМПОЗИТА В СИСТЕМЕ $TbF_3-Tb_2O_3$

Д.Н. Каримов, Н.И. Сорокин

ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

Гетерогенные композиты, содержащие одновременно фторидные и оксидные (оксофторидные) фазы, являются перспективными материалами для газовых сенсоров на кислород [1]. Композитные материалы обладают хорошими механическими свойствами и не требуют значительных коммерческих затрат для их получения. В [2] методом термического анализа изучен участок фазовой диаграммы системы $TbF_3-Tb_2O_3$ вблизи фторидного компонента. Для этой системы не наблюдается растворения оксида Tb_2O_3 в ромбической форме (тип $\beta-YF_3$) соответствующего фторида. Данные по выращиванию кристаллов TbF_3 показали, что растворимость O^{2-} в них составляет менее 200 ppm [3]. TbF_3 может использоваться как метка, информирующая о протекании процесса пирогидролита. Для этого его размещают в зоне проводимой реакции, чтобы контактировать только с газовой атмосферой. В системе $TbF_3-Tb_2O_3$ образуется высокотемпературная оксофторидная фаза (бертоллидный твердый раствор) $tys-TbF_{3-2x}O_x$ со структурой тисонита (пр. гр. $P-3c1$), которая отделена от чистого фторида двухфазной областью. Между $tys-TbF_{3-2x}O_x$ и TbF_3 образуется эвтектика. Температуры плавления фазы $tys-TbF_{3-2x}O_x$ превышают температуру плавления чистого TbF_3 . Увеличение содержания кислорода в этой системе не влияет на характеристики ромбического TbF_3 , поскольку кислород растворяется не в самом трифториде, а в оксофторидной фазе. При понижении температуры (1250 К) твердый раствор $tys-TbF_{3-2x}O_x$ распадается по эвтектоидной схеме.

Целью работы является синтез и исследование фторидно-оксидного композита $TbF_3-Tb_2O_3$. Композит получали в результате медленного охлаждения расплава компонентов TbF_3 и Tb_2O_3 в инертной атмосфере. Результаты РФА показали, что композит содержит основную ромбическую фазу TbF_3 ($a = 6.5109(3)$, $b = 6.9482(3)$, $c = 4.3886(2)$ Å) и дополнительную оксофторидную фазу (ее структура уточняется). Электропроводность σ_{dc} на постоянном токе определяли из анализа спектров импеданса $Z^*(\omega) = Z' + jZ''$ в диапазоне частот $5-5 \times 10^5$ Гц (прибор Tesla BM-507) в вакууме ~ 1 Па при 640–834 К. В качестве электрических контактов использовали серебро. Объемное сопротивление композита находили из пересечения годографов $Z^*(\omega)$ с осью действительных сопротивлений. Температурная зависимость электропроводности удовлетворяет уравнению $\sigma_{dc}T = A \exp(-E_a/kT)$, где множитель $A = 87$ СмК/см и энергия $E_a = 0.46$ эВ. Значение σ_{dc} (673 К) составляет 4.6×10^{-5} См/см. В работе проводятся результаты сравнительного анализа фторидно-оксидного композита на основе TbF_3 и чистых трифторидов РЗЭ. Перспективы практического применения синтезированного фторидно-оксидного композита и пути повышения его электропроводности обсуждаются.

[1] Fergus J.W. // Sensors Actuators. В. 1997. V. 42. P. 119-130,

[2] Sobolev B.P., Fedorov P.P., Shteynberg D.B. et al. // J. Solid State Chem. 1976. V. 17. P. 191-199,

[3] Сорокин Н.И., Каримов Д.Н., Соболев Б.П. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 4. С. 596-600.

Благодарности: Работа выполнена в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

ТОПОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В КООРДИНАЦИОННОМ ПОЛИМЕРЕ $[\text{Nd}(\text{DMSO})_3\text{L}_{1.5}\cdot 0.5\text{diox}]_n$

Е.А. Козлова, Р.В. Румянцев, Г.К. Фукин

*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород,
Россия*

За счет выдающихся люминесцентных свойств ионы лантаноидов нашли множество технологических применений [1-2]. Координационные полимеры (СР), в том числе металлоорганические координационные полимеры (МОФ) представляют собой многообещающие платформы для применения комплексов лантаноидов, обладающих уникальными люминесцентными и структурными свойствами. На сегодняшний день число исследований СР и МОФ на основе лантаноидов с политопными линкерами, содержащими в своем составе мягкие основания Льюиса, остается ограниченным. В свете этого представляется интересным исследование строения и топологии электронной плотности координационного полимера неодима на основе дитопного органосульфидного линкера бензо[1,2-d:4,5-d']бис(тиазол)-2,6-(3Н,7Н)-дитиона (H_2L).

Отметим, что при возбуждении ближним УФ-излучением полученный СР продемонстрировал интенсивную характерную Nd NIR-фотолюминесценцию. Фотолюминесцентный спектр возбуждения (PLE) синтезированного СР содержит узкие полосы поглощения Nd наряду с широкими полосами лигандов в диапазоне 300–450 нм, что указывает на влияние координации на люминесцентное поведение антенны H_2L .

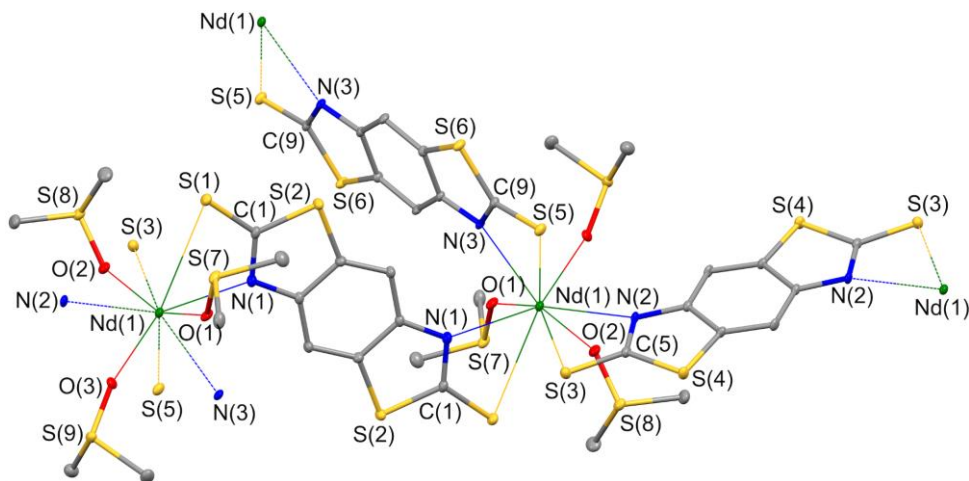


Рис.1. Структура комплекса $[\text{Nd}(\text{DMSO})_3\text{L}_{1.5}\cdot 0.5\text{diox}]_n$. Приведены тепловые эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода не приведены.

Монокристаллический рентгеноструктурный анализ показал, что $[\text{Nd}(\text{DMSO})_3\text{L}_{1.5}\cdot 0.5\text{diox}]_n$ представляет собой 2D координационный полимер (Рисунок 1), мономерное звено которого состоит из двух атомов Nd, координированных тремя депротонированными бис(тиазолятными) лигандами и тремя молекулами нейтрального диметилсульфоксида (ДМСО). Девятикоординационный

атом Nd имел геометрию искажённой двухшапочной пятиугольной бипирамиды, с практически плоскими лигандами L^{2-} , образующими бесконечные цепи (-Nd-L-Nd-L-), сшитые третьим лигандом L^{2-} . Кристаллографические данные также указывают на небольшие искажения в двух из трех четырехчленных металлоциклов NdNCS в $[\text{Nd}(\text{DMSO})_3\text{L}_{1.5}\cdot 0.5\text{diox}]_n$.

Используя асферический рассеивающий фактор независимой области ячейки (кристаллический инвариом) [3], мы исследовали топологию электронной плотности комплекса Nd. Согласно теории Бейдера [4], все взаимодействия в координационной сфере Nd были отнесены к типу закрытых оболочек (ионной связи), что подтверждается распределением заряда на соответствующих атомах. Бистиазолятные лиганды имеют отрицательный заряд ($-1.30e$), тогда как молекулы ДМСО несут небольшие положительные заряды ($0.19 - 0.28e$), что отражает электроно-донорные и -акцепторные свойства. Анализ топологии электронной плотности также выявил внутримолекулярные и межмолекулярные взаимодействия внутри кристаллической упаковки, включая короткие контакты с сольватной молекулой диоксана.

Суммарная энергия взаимодействия фрагментов слоев 2D-полимера в кристалле, возникающая в результате различных взаимодействий, составила 27.1 ккал/моль. Всестороннее исследование топологии электронной плотности подчеркивает ионную природу взаимодействий в координационной сфере атома Nd, подтверждая наблюдаемое в комплексе распределение заряда.

Благодарности: Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 21-13-00336, <https://rscf.ru/project/21-13-00336/>.

e-mail: ekzlva@iomc.ras.ru

- [1] Utochnikova, V. V. Lanthanide complexes as OLED emitters. *Handb. Phys. Chem. Rare Earths* 2021, 59, 1.
- [2] Lucas, J.; Lucas, P.; Le Mercier, T.; Rollat, A.; Davenport, W. *Rare Earths* 2015, 319.
- [3] G.K. Fukin and A.V. Cherkasov, *Mendeleev Commun.*, **2021**, 31, 182–184.
- [4] Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*; Oxford University Press: Oxford, U.K., 1990; pp 1–458.

МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛА ТВЕРДОГО РАСТВОРА $Pb_{0.5}Cd_{0.25}Lu_{0.25}F_{2.25}$ ФЛЮОРИТОВОЙ СТРУКТУРЫ

М.В. Колдаева, И.И. Бучинская

ФГБУ «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

Кристаллические материалы на основе многокомпонентных твердых растворов со структурой флюорита являются перспективными оптическими матрицами. Главной трудностью в выращивании кристаллов таких твердых растворов является обеспечение однородного распределения компонентов. Ранее нами был спрогнозирован состав конгруэнтноплавящегося твердого раствора в системе PbF_2 – CdF_2 – LuF_3 [1] и выращен кристалл $Pb_{0.5}Cd_{0.25}Lu_{0.25}F_{2.25}$, который является однофазным монокристаллическим флюоритовым твердым раствором (рис. 1). Он может быть перспективен в качестве высокоплотной оптической матрицы.

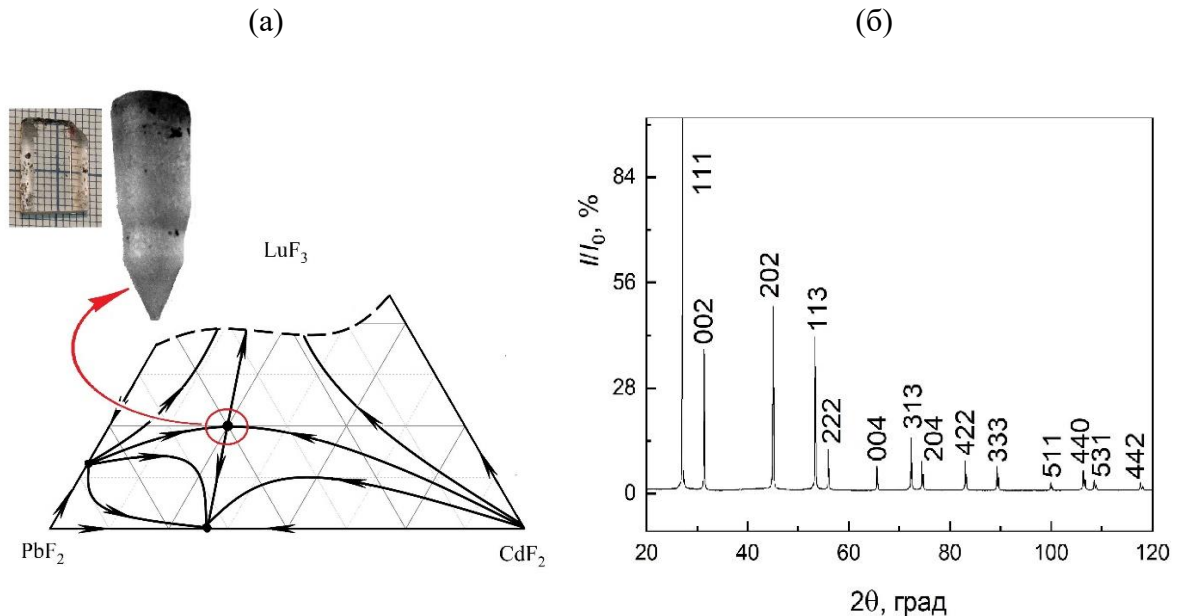


Рис. 1. (а) Схематическое изображение поверхности ликвидуса тройного твердого раствора

$Pb_{1-x-y}Cd_xLu_yF_{2+y}$ с направлением кристаллизационных линий и выращенный кристалл.

(б) Порошковая дифрактограмма кристалла с обозначением индексов Миллера, пр. гр. $Fm-3m$.

Для любых конструкционных и функциональных материалов особую важность представляют механические характеристики.

Имеющиеся литературные данные по микротвердости для кристаллов CdF_2 , PbF_2 и твердых растворов на их основе носят неоднозначный характер.

По данным работы [2] микротвердость по Виккерсу, измеренная на грани (111) для кристаллов CdF_2 и PbF_2 составляет 1.53 и 1.33 ГПа соответственно, а для изовалентного твердого раствора $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ по нашим данным ~ 1.47 ГПа [3]. Это значение является промежуточным, но оно, возможно занижено, так как измерения проводились на образце произвольной ориентации, тогда как плоскость (111) в структуре флюорита является плотноупакованной.

В настоящей работе представлены исследования микротвердости и модуля Юнга для полированной пластины $\text{Pb}_{0.5}\text{Cd}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{F}_{2.25}$ произвольной ориентации.

Микротвердость по Виккерсу составляет 2.5 ± 2 ГПа и демонстрирует хорошую повторяемость для разных областей пластины. Образование гетеровалентного твердого раствора на основе флюорита сопровождается увеличением концентрации дефектов и образованием наноразмерных кластеров с повышением плотности упаковки структуры. Поэтому наблюдается упрочнение кристалла. Аналогичное упрочнение наблюдается и в других флюоритовых твердых растворах $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($R = 14$ РЗЭ) [4].

Эффективный модуль Юнга, измеренный методом инструментального индентирования, составляет 91.7 ГПа.

Полученные данные в целом характерны для кристаллов фторидов щелочноземельных металлов со структурой флюорита и немного превышают соответствующие характеристики CaF_2 [5].

- [1] Федоров П.П., Бучинская И.И. // *Успехи Химии*, **2012**, 81(1), 1–20. <https://doi.org/10.1070/RC2012v081n01ABEH004207>
- [2] Kishan Rao K., Sirdeshmukh D. B. // *Bull. Mater. Sci.*, **1983**, 5, 449–452.
- [3] Buchinskaya I.I., Fedorov P.P., Sobolev V.P. // *Proc. SPIE 3178, Solid State Crystals: Growth and Characterization*, **1997**, 3178. 59–63. <https://doi.org/10.1117/12.280705>
- [4] Грязнов М.Ю., Шотин С.В., Чувильдеев В.Н. и др. // *Кристаллография*, **2012**, 57(1), 151–157.
- [5] Broz M.E., Cook R.F., Whitney D.L. // *American Mineralogist*, **2006**, 91(1), 135–142. <https://doi.org/10.2138/am.2006.1844>

Благодарности: Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт»

e-mail: buchinskaya.i@crys.ras.ru

НОВЫЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ЧЕТЫРЕХЪЯДЕРНЫЕ ЦИТРАТЫ Ln И Ti – ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ Ln₂Ti₂O₇

П.С. Коротеев,^a Е.Ю. Билида,^{a,б} К.А. Бабешкин,^a А.Б. Илюхин,^a Н.Н. Ефимов^a

а) *Институт Общей и Неорганической Химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия, Москва*

б) *Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва*

Гетерометаллические комплексы на основе *3d*- и *4f*-металлов представляют интерес как индивидуальные прекурсоры смешанных оксидов, причем состав образующегося оксида определяется соотношением металлов в исходном комплексе.¹ Оксокластеры на основе редкоземельных элементов (III) и титана (IV), помимо этого, не только сочетают в себе свойства ионов РЗЭ и титана, но также демонстрируют неординарные оптические, электрические, магнитные и каталитические свойства благодаря их синергетическому эффекту.²

При взаимодействии хлоридов лантаноидов и Na₃[Ti(H₂Citrate)₂(HCitrate)]·9H₂O в кипящей воде получена изоструктурная серия новых комплексов с дефектной дикубановой структурой [Dy₂Ti₂O₂(H₂O)₆(H₂Citrate)₂(HCitrate)₂]·H₂O (Ln = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, H₄Citrate – лимонная кислота; Рис. 1, слева). Показано, что при термоллизе на воздухе (Рис. 1, справа) комплексы могут служить прекурсорами для пирохлоров Ln₂Ti₂O₇, являющихся функциональными магнитными и люминесцентными материалами. Обсуждаются магнитные свойства полученных комплексов.

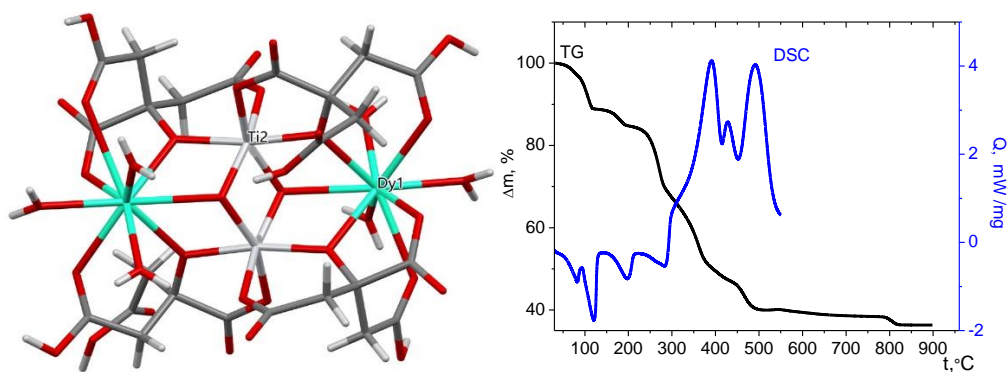


Рис. 1. Структура комплекса с Dy (слева) и его термоллиз в атмосфере воздуха (справа).

1. П.С. Коротеев, Ж.В. Доброхотова, В.М. Новоторцев, *Рос. Хим. Журн.*, **2016**, *60*, 34-46.
2. D.-F. Lu, X.-J. Kong, T.-B. Lu, L.-Sh. Long, L.-S. Zheng, *Inorg. Chem.*, **2017**, *56*, 1057–1060.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-73-10189).

e-mail: pskoroteev@list.ru

ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ЦИТРАТКАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ $\{Cu^{II}\text{-Ln}\}$ С 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ: СИНТЕТИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ, БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

К.А. Кошенкова,^a Д.Е. Баравиков,^a Ф.М. Долгушин,^a О.Б. Беккер,^b М.А. Кискин,^a

И.Л. Еременко,^a И.А. Луценко^a

а) *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

б) *Институт общей генетики им. Н.И. Вавилова РАН, Москва, Россия*

Возможность формирования различных по своей структуре координационных соединений путем варьирования входящих в состав получаемого комплекса лигандов, позволяет ученым создавать молекулы с запрограммированными свойствами. Сегодня особый интерес представляют гетерометаллические соединения, содержащие лантаноиды в комбинации с биогенными металлами (например, с медью) в одной молекуле, что способно расширить область применения таких соединений, например, в медицине – объединить люминесцентные и бактерицидные свойства.

В качестве фармакофорных фрагментов выступали лимонная кислота ($H_3\text{citr}$) (являющаяся естественным метаболитом цикла трикарбоновых кислот в клетке) и 1,10-фенантролин (phen). Цель данного исследования заключалась в разработке способов получения гомо- и гетерометаллических соединений $\{Cu^{II}\text{-Ln}\}$ с phen, определение структуры, физико-химических характеристик и биологических свойств.

На первом этапе был получен биядерный комплекс меди(II) $[Cu_2(H\text{citr})_2(\text{phen})_2]$ (**1**) (рис. 1а), интересной особенностью которого было наличие в молекуле двух открытых карбоксильных групп, что давало возможность для получения на его основе гетерометаллических соединений состава $[Cu_4Ln_3(\text{citr})_4(\text{phen})_8]$, где Ln = Eu (**2**) (рис. 1б), Gd (**3**), Tb (**4**). Важным аспектом проведения синтеза являлся порядок добавления реагентов – при его изменении был получен и выделен гомометаллический биядерный комплекс состава $[Cu_2(H\text{citr})(\text{phen})_4]$ (**5**) (рис. 1в). Все соединения выделены в виде монокристаллов, структуры которых определены методом РСА, а индивидуальность и чистота – РФА и СNH.

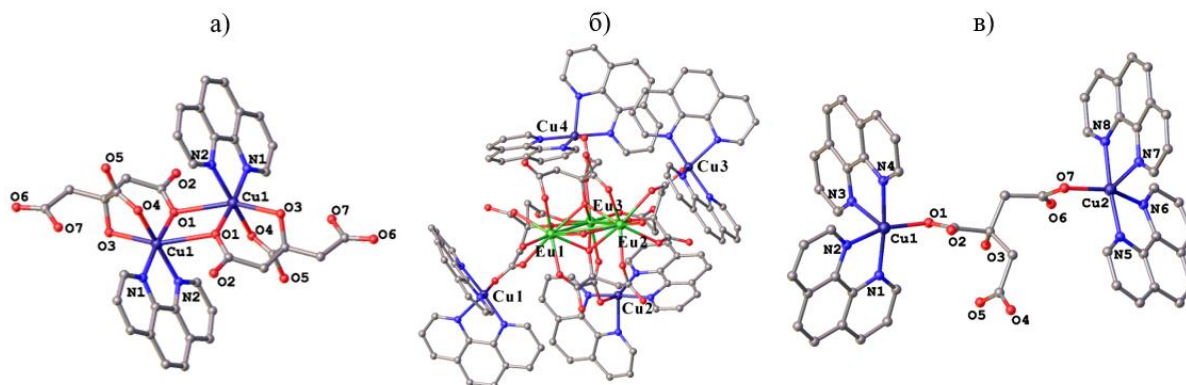


Рис. 1. Общий вид комплексов **1** (а), **2** (б) и **5** (в). Неводородные атомы представлены в виде эллипсоидов тепловых колебаний ($p = 50\%$).

Изучение биологических свойств полученных комплексов было проведено *in vitro* в отношении непатогенного штамма *Mycolicibacterium smegmatis*. Следует

отметить, что эффективность полученных соединений (МИК = 0,5-3 нмоль/диск) превосходит препарат сравнения рифампицин (МИК = 5 нмоль/диск); кроме того соединения **1-4** обладают бактерицидным действием – зона ингибирования роста не зарастает через 120 ч.

Комплекс **5** был протестирован на антипролиферативную активность на ряде клеточных линиях: колоректальная карцинома человека HCT116, аденокарцинома легкого A549, аденокарцинома молочной железы человека SKBR3 и дермальные фибробласты здорового человека HDF выступали в качестве контроля. Комплекс **5** показал высокий уровень цитотоксической активности со значениями IC_{50} в микромолярных концентрациях – $IC_{50} = 0.3-0.4 \mu M$, что в 17-25 раз эффективнее чем у цисплатина. Однако высокая токсичность в отношении здоровых фибробластов и низкая селективность ($SI < 3$) снижает (но не исключает) возможность применения данного соединения для терапии рака (например, комбинация с другими лигандами).

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 22-13-00175)

e-mail: ksenia-18.11.99@mail.ru

Влияние ионов Eu^{3+} на эффективность 1.5-микронной люминесценции ионов Er^{3+} в стеклах системы $\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$

М.В. Краснов, К. Э. Сумачев, А. П. Савикин, О.А. Замятин

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603950, г. Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23*

В последние годы уделяется большое внимание к кросс-релаксационным процессам ионов РЗЭ в различных материалах, одним из которых являются теллуритные стекла. Они обладают высокой химической стойкостью, низкими температурами стеклования и относительно простым способом синтеза. Кроме того, данные материалы способны растворять значительные количества редкоземельных элементов, люминесцентные свойства которых способствуют применению образцов в качестве активных элементов твердотельных лазеров, оптических волокон, инфракрасных датчиков и оптических up-конвертеров. Подходящими кандидатами для указанных применений являются стекла, легированные ионами эрбия, проявляющие люминесцентные свойства на 1.53 мкм, связанные с переходом ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. Однако, ее интенсивность в основном определяется интегральной вероятностью релаксационных процессов на переходе ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$. Для повышения соотношения между населенностями данных уровней в стеклообразные материалы могут быть дополнительно введены другие ионы РЗЭ. Наиболее пригодным для данной цели выступает Eu^{3+} , структура энергетических уровней которого в области 3500–5000 см^{-1} приводит к возникновению сильного межионного взаимодействия его термов ${}^7\text{F}$ и ${}^5\text{D}_1$.

Для изучения поведения ионов редкоземельных элементов была использована матрица теллуритного стекла состава $(\text{TeO}_2)_{0.72}(\text{ZnO})_{0.18}(\text{BiO}_{1.5})_{0.10}$ (TZB), синтезированная из особо чистых веществ: теллуровой ортокислоты (H_6TeO_6), гексагидрата нитрата цинка ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и пентагидрата нитрата висмута ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), смешанных в указанном мольном соотношении. Серия стекол состава $(1-x)\text{TZB} - x\text{Er}_2\text{O}_3 - y\text{Eu}_2\text{O}_3$ ($y = 0, 0.1, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0$ % масс.) была легирована атомами редкоземельных элементов путем дозирования в шихту оксидов эрбия (Er_2O_3) и европия (Eu_2O_3) до заданной концентрации.

На спектрах поглощения образцов стекол легированных ионами Er^{3+} присутствуют характерные полосы с максимумами при 450, 490, 522, 545, 655, 800, 975 и 1529 нм, обусловленные электронными переходами в ионе эрбия с уровня ${}^4\text{I}_{15/2}$ на возбужденные $\text{F}_{3/2}$, ${}^4\text{F}_{5/2}$, ${}^4\text{F}_{7/2}$, ${}^2\text{H}_{11/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2}$, ${}^4\text{I}_{9/2}$, ${}^4\text{I}_{11/2}$ и ${}^4\text{I}_{13/2}$ соответственно.

Введение в стекло ионов Eu^{3+} приводит к появлению в спектрах поглощения полос с максимумами при 2206, 2085, 588, 579, 534, 526, 465, 415, 401, 394, 382, 376 и 362 нм, обусловленных электронными переходами из-за неоднородного уширения f-f переходов с основного ${}^7\text{F}_0$ и термически заселенного ${}^7\text{F}_1$ уровня на возбужденные: ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_6$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$, ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_0$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$, ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$, ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_3$, ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_2$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_4$ и ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}$ соответственно.

Было замечено, что дополнительное легирование ионами Eu^{3+} снижает время затухания люминесцирующих переходов иона Er^{3+} и на длине волны 1.05 мкм и на 1.50 мкм. Время затухания 1.50 мкм люминесценции в образце стекла, легированном только ионами эрбия, составляет $\tau = 3.4\text{--}3.5$ мс. Для образцов, дополнительно легированных ионами Eu^{3+} в соотношении концентраций 1% к 1% время затухания люминесценции составило $\tau = 1.55$ мс. Уменьшение времени затухания люминесценции можно объяснить возникновением дополнительных процессов кроссрелаксации состояний ${}^4\text{I}_{11/2}$ и ${}^4\text{I}_{13/2}$ с участием примесных ионов.

Величина энергетического зазора для кросс-релаксации состояния ${}^4\text{I}_{13/2}$ с участием иона Eu^{3+} на переходе $({}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}) - ({}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6)$ составляет величину $\Delta E = 1748 \text{ см}^{-1}$. Наряду с этим для состояния ${}^4\text{I}_{11/2}$, отвечающего за люминесценцию на длине волны 1.05 мкм, можно выделить следующие три канала кросс-релаксации с участием ионов Eu^{3+} : $({}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}) - ({}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4)$, $({}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^7\text{F}_0) - ({}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2})$ и $({}^7\text{F}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_0) - ({}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2})$.

С учетом шариковой структуры подуровней состояний ионов Er^{3+} и Eu^{3+} величина энергетического зазора процессов кросс-релаксации состояния ${}^4\text{I}_{11/2}$ с участием иона Eu^{3+} $\Delta E_1 = 179 \text{ см}^{-1}$, $\Delta E_2 = 47 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta E_3 = 2 \text{ см}^{-1}$. Меньшая величина энергетического зазора в рассматриваемых переходах определяет большую величину вероятности межионного переноса энергии для данного канала. Таким образом можно сделать вывод, что состояние ${}^4\text{I}_{11/2}$ в стеклах TZB с ионами Er^{3+} при добавлении ионов Eu^{3+} подвержено сильному кросс-релаксационному распаду, приводящее к снижению населенности состояния ${}^4\text{I}_{13/2}$ иона Er^{3+} .

Результаты исследований получены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-73-10099).

e-mail: m.v.krasnov@unn.ru

Магнитные фазовые переходы в среднеэнтропийном сплаве YGdTbDy

П.А. Крот,¹ В.Н. Вербецкий¹, И. С. Терешина², Панкратов Н.Ю²

¹⁾ *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия.*

²⁾ *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Физический факультет, Москва, Россия.*

В последние годы интерес к высокоэнтропийным сплавам (ВЭС) непрерывно растет. Убедиться в этом можно по практически экспоненциальному росту количества ежегодных публикаций по данной теме в последнее десятилетие [1]. Формально ВЭС определяются как сплавы, составленные из по меньшей мере пяти (в некоторых источниках четырех) или большего количества элементов, причем мольная доля каждого из них находится в пределах от 5 до 35%. По сути, ВЭС располагаются в центральных областях многокомпонентных диаграмм состояний. Такому химическому составу соответствует чрезвычайно высокое количество состояний системы (и, следовательно, высокое значение энтропии смешения сплава ΔS_{mix}), что и придает соединению ряд уникальных свойств, таких как удельная прочность, устойчивость к разрушению и коррозии и прочие. В последнее время появляется все больше работ по смежному классу сплавов, а именно по среднеэнтропийным сплавам (СЭС), чья энтропия занимает промежуточное положение между таковой у обычных сплавов и у ВЭС. Зачастую к классу СЭС относят четырехэлементные сплавы с равными или близкими друг к другу мольными долями [2].

Одно из активно развивающихся направлений исследования ВЭС и СЭС – это изучение их магнитных свойств. Энтропия сплава определяется величиной четырех составляющих – конфигурационной энтропии смешения ($S_{\text{конф}}$), энтропией колебания атомов (S_a), энтропией движения электронов (S_e) и энтропией магнитных моментов (S_m). Некоторые редкоземельные металлы (РЗМ), например, обладают близкими к комнатным температурами магнитных фазовых переходов и высокой магнитокристаллической анизотропией, что обуславливает возможность их применения в различных магнитных устройствах, в том числе, для создания постоянных магнитов [3]. Редкоземельные металлы интересны тем, что легко образуют друг с другом фазы твердого раствора, что позволяет создавать высокоэнтропийные сплавы на их основе с известным фазовым составом и кристаллической структурой. Одним из заслуживающих внимания свойств ВЭС и СЭС является магнитокалорический эффект (МКЭ) — явления адиабатического изменения температуры или изотермического изменения энтропии при изменении магнитного состояния системы, например, при воздействии внешнего магнитного поля. Магнитокалорические материалы позволяют конструировать твердотельные охлаждающие устройства высокой эффективности. Несколько лет назад Yuan с коллегами обнаружили, что некоторые высокоэнтропийные редкоземельные сплавы демонстрируют «гигантский» магнитокалорический эффект и весьма перспективны в качестве материалов для магнитных холодильников [4].

В настоящей работе исследовались структурные и магнитные свойства среднеэнтропийного редкоземельного сплава номинального состава YGdTbDy. После подготовки шихты из исходных редкоземельных элементов чистотой свыше 99.9 масс. % проводился синтез сплава в электродуговой печи, после чего сплав подвергался высокотемпературному отжигу (900 °С) в течение двух недель. Для определения структурных параметров сплавов изучена морфология поверхности при помощи сканирующей электронной микроскопии (SEM), уточнен элементный и фазовый состав посредством энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) и рентгенофазового анализа (XRD). Магнитные свойства сплава были изучены методами магнитометрии на поликристаллических литых образцах. Температурные зависимости намагниченности получены на маятниковом магнитометре в магнитных полях до 10 кЭ. Изотермы намагниченности измеряли с помощью индукционного магнетометра в магнитных полях до 18 кЭ в температурном интервале 140–200 К с шагом в 5 К. Изменение магнитной части энтропии (косвенный метод определения МКЭ) вычисляли путем интегрирования полевых зависимостей намагниченности в соответствии с соотношением Максвелла.

Рентгенофазный анализ показал, что полученный сплав является почти однофазным с небольшим содержанием богатой иттрием фазы. Основная фаза характеризуется гексагональной плотноупакованной решеткой, характерной для тяжелых РЗМ. В исследуемом СЭС обнаружено два магнитных фазовых перехода при температурах 140 и 201 К. Выше температуры $\Theta_2 = 201$ К сплав демонстрирует парамагнитное состояние. Магнитный момент при переходе из парамагнитного состояния в упорядоченное ориентируется антиферромагнитно. Ниже 140 К все магнитные моменты упорядочиваются ферромагнитно. Следовательно, при $\Theta_1 = 140$ К реализуется магнитный фазовый переход из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние. Магнитная фазовая диаграмма для исследуемого сплава демонстрирует возрастание температуры Θ_1 и уменьшение Θ_2 при приложении магнитного поля. Трикритическая точка на фазовой диаграмме наблюдается в магнитном поле ~ 10 кЭ. Такая фазовая диаграмма свойственная для тяжелых РЗМ, например, Tb и Dy. Следовательно основной вклад в магнитное состояние исследуемого СЭС определяется ионами Tb³⁺ и Dy³⁺. Экспериментальные результаты МКЭ для сплава YGdTbDy демонстрируют сложную зависимость изменения магнитной энтропии ΔS_m от величин магнитного поля и температуры.

Ссылки:

1. S. Rajendrachari. *J. Alloys Comp.* 2022, v. 1, p. 116–132.
2. F. D. C. Garcia Filho, R.O. Ritchie, M. A. Meyers, S. N. Monteiro, *J. Mater. Research Tech.*, v. 17, 2022, p. 1868-1895.
3. I.S. Tereshina, G.A. Politova, V.A. Chetyrbotskii, et al. *Phys. Solid State* 2019, v.61, p.90.
4. Y. Yuan, Y. Wu, X. Tong, et al, *Acta Mater.* v. 125, 2017, p. 481-489.

Благодарности:

Исследование проведено в рамках научной программы Национального центра физики и математики, направление No. 8 «Физика изотопов водорода». Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект 122012400186-9.

e-mail: pavelakrot@gmail.com (Павел Крот)

ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РЗМ С ЛЁГКИМИ ЦВЕТНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

А.В. Крылосов, О.И. Ребрин

Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург

Редкоземельные металлы (РЗМ) находят широкое применение в различных отраслях промышленности, от аэрокосмической до изготовления мобильных устройств. В металлургии РЗМ применяются как легирующие добавки в различные сплавы, как на основе железа (стали), так и в сплавах на основе лёгких цветных металлов (алюминий, магний).

Предложенный способ получения сплавов на основе высокотемпературных обменных реакций под слоем солевого флюса на основе галогенидов щелочных металлов обладает рядом преимуществ перед другими способами получения таких сплавов [1]. В данной работе описан процесс выбора солевого флюса, проведены исследования по плавкости различных солевых композиций, приведены условия, каким должен удовлетворять флюс, приведены термодинамические расчёты для протекания высокотемпературных обменных реакций.

В продолжение исследований были проведены уточняющие расчёты термодинамических характеристик, а также расчёт константы равновесия реакции при стандартных условиях и в диапазоне температур 673-1673 К. Также были проведены расчёты энергии Гиббса высокотемпературных обменных реакций с учётом образования различных интерметаллических соединений (ИМС) РЗМ с алюминием и магнием, при стандартных условиях. Энтальпии образования ИМС приведены в большом количестве литературных источников. Для уточняющих термодинамических расчётов было применено правило Ричардса, согласно которому для типичных металлов энтропия плавления составляет 8,4 Дж/моль·К [3]. Поэтому, определяющим фактором при расчёте свободной энергии Гиббса высокотемпературной обменной реакции можно считать энтальпийную составляющую.

Для цериевой подгруппы РЗМ, в системах Al-РЗМ образуются ИМС: $Al_{11}Ln_3$, Al_3Ln , Al_2Ln , $AlLn$, Al_2Ln_3 , $AlLn_2$, $AlLn_3$, а в системах Mg-РЗМ ИМС следующего состава: $Mg_{12}Ln$, $Mg_{17}Ln_2$, $Mg_{41}Ln_5$, $Mg_{24}Ln_5$, Mg_3Ln , Mg_2Ln , $MgLn$. Металлические системы РЗМ с лёгкими цветными металлами исследовали в областях богатых по алюминию и магнию.

На основании сделанных предположений рассчитывали термодинамические характеристики высокотемпературных обменных реакций с учётом энтальпии образования ИМС состава: $Al_{11}Ln_3$, Al_3Ln , Al_2Ln , для систем с алюминием, и, $Mg_{12}Ln$, $Mg_{17}Ln_2$, $Mg_{41}Ln_5$, $Mg_{24}Ln_5$, Mg_3Ln , для систем с магнием.

Расчёт энергии Гиббса высокотемпературных обменных реакций показал, что учёт энтальпии сплавообразования ИМС с алюминием и магнием смещает равновесие реакции в сторону образования продуктов реакции, в случае систем с магнием, для хлоридов и фторидов РЗМ, а для систем с алюминием, прямая реакция возможна для

хлоридов и фторидов следующих РЗМ: La, Ce, Pr, Nd, Sm. Причиной являются существенно более низкие энтальпии образования ИМС с этими РЗМ

Прямая реакция с другими РЗМ возможна только при увеличении влияния энтропийного фактора, то есть при увеличении температуры протекания высокотемпературной обменной реакции.

Список литературы

1. *Иванов В.А., Крылов А.В.* // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2005. № 2. С. 48-54.
2. Program HSC Chemistry 6.1, Outotec Research Oy.
3. Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем. // Морачевский А.Г. Москва: «Металлургия». 1987. 240 с.

e-mail: avkrylov@urfu.ru

ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМАХ $REE_2O_3 - Cr_2O_3 - V_2O_5$ ПРИ 1000 °С

Н.Н. Кузьмин,^{а,б} В.В. Мальцев,^б Е.П. Микляева^в

а) Институт спектроскопии РАН

б) МГУ имени М.В. Ломоносова

в) Геологический институт РАН

Поиск и исследование новых материалов с уникальными свойствами являются ключом к разработке инновационных устройств и компонентов в передовых технологиях. Быстрый прогресс твердотельных лазеров и нелинейной оптики можно связать с появлением таких соединений как β - BaB_2O_4 , LiB_3O_5 и $CsLiB_6O_{10}$. В последние десятилетия неорганическим боратам уделяется значительное внимание из-за перспективности их применений. Они являются нелинейно-оптическими кристаллами, используемыми в ультрафиолетовом диапазоне [1], находят применение в качестве сред для генерации второй гармоники и лазерного излучения [2], перспективны для фотокатализа [3], люминофоров белых светодиодов [4] и сцинтилляторов [5]. Таким образом, изучение боратных систем представляет собой актуальную задачу.

Одними из них являются тройные системы $REE_2O_3 - Cr_2O_3 - V_2O_5$. В них известны двойные бораты $REECr_3(BO_3)_4$ и $REECr(BO_3)_2$. Первые из них изоструктурны минералу хантиту и имеют пр. гр. $R32$ [6]. У боратов $REECr_3(BO_3)_4$ кроме ромбоэдрической модификации имеется моноклинная с пр. гр. $C2/c$ [7]. Известно, что эти редкоземельные хромовые бораты упорядочиваются антиферромагнитно в диапазоне 7 – 10 К, а также что некоторые их представители являются мультифероидами [8]. Вторая группа соединений имеет кристаллическую структуру минерала доломита с пр. гр. $R\bar{3}$ [9]. Их изучению посвящены единичные работы, в которых уточнены кристаллические структуры и определены температуры антиферромагнитного упорядочения (6 – 8 К) [10].

На данный момент о тройных системах $REE_2O_3 - Cr_2O_3 - V_2O_5$ имеются достаточно противоречивые данные. В работе [6] показана возможность получения двойного ортобората $YbCr_3(BO_3)_4$, а в работе [9] – $DyCr(BO_3)_2$. Однако приведенные выше сведения имеют фрагментарный характер и требуют более подробного анализа и изучения этих систем.

В настоящей работе представлены результаты триангуляции в субсолидусной области систем $REE_2O_3 - Cr_2O_3 - V_2O_5$ ($REE = Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm - Lu$) при 1000 °С по данным порошковой рентгеновской дифракции. На рисунке 1 показано, что бораты $REECr_3(BO_3)_4$ образуются в системах, где $REE = Y, La, Pr, Nd, Sm - Er$, а для более мелких редкоземельных элементов при данных условиях устойчива фаза $REECr(BO_3)_2$ ($REE = Y, Ho - Lu$). В системе $Sc_2O_3 - Cr_2O_3 - V_2O_5$ двойных боратов не было обнаружено. Методом Ле Бейля определены параметры элементарных ячеек боратов $REECr_3(BO_3)_4$ и $REECr(BO_3)_2$. У первых они монотонно уменьшаются с уменьшением ионного радиуса REE^{3+} , а у вторых они хорошо согласуются с данными работы [10]. С уменьшением ионного радиуса REE^{3+} температуры плавления возрастали для боратов

$REECr(BO_3)_2$ ($REE = Ho - Lu$), а для боратов $REECr_3(BO_3)_4$ ($REE = La, Pr, Nd, Sm - Er$) уменьшались до $REE = Dy$, а затем увеличивались. Определено, что моноклинная модификация является более высокотемпературной, чем ромбоэдрическая и в подавляющем количестве кристаллизуется выше 1100 °С.

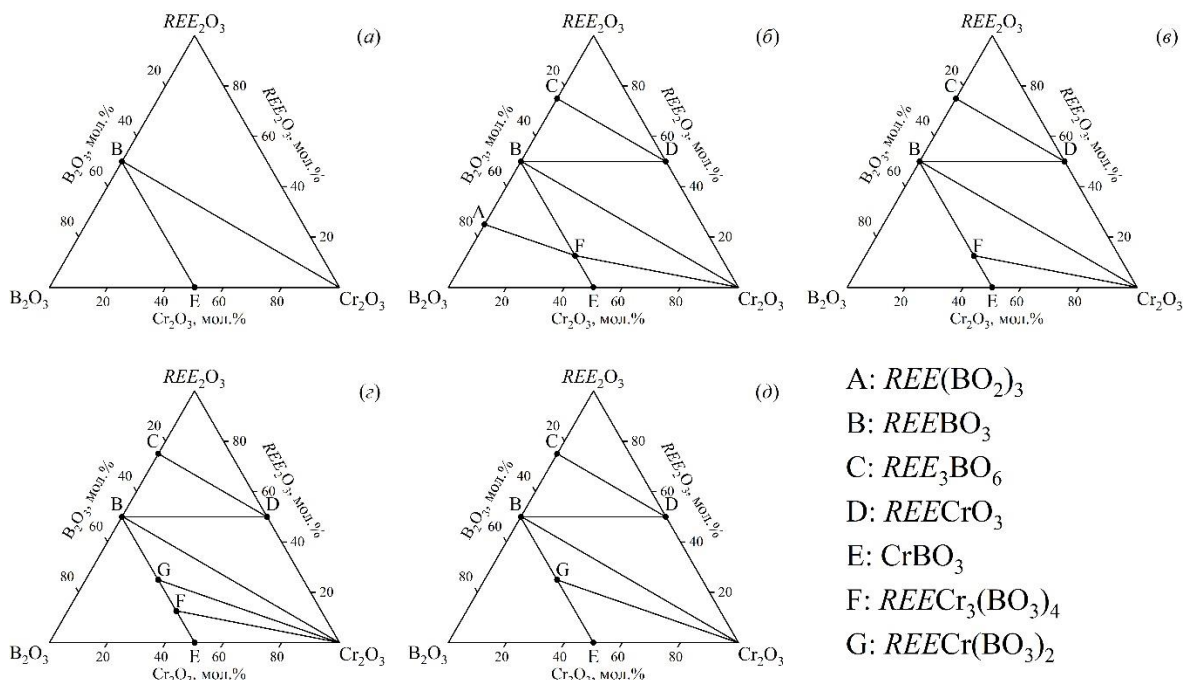


Рис. 1. Фазовые соотношения в системах $REE_2O_3 - Cr_2O_3 - B_2O_3$ при 1000 °С: (а) $REE = Sc$; (б) $REE = La, Pr, Nd, Sm - Gd$; (в) $REE = Tb, Dy$; (г) $REE = Ho, Er, Y$; (д) $REE = Tm - Lu$.

- [1] M. Mutailipu, S. Pan, *Angewandte Chemie International Edition.*, **2020**, 59, 20302-20317.
- [2] M. Mutailipu, K.R. Poepelmeier, S. Pan, *Chemical Reviews*, **2021**, 121, 1130-1202.
- [3] H. Huang, Y. He, Z. Lin, L. Kang, Y. Zhang, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2013**, 117, 22986-22994.
- [4] Z. Xia, Q. Liu, *Progress in Materials Science*, **2016**, 84, 59-117.
- [5] M. Balcerzyk, Z. Gontarz, M. Moszynski, M. Kapusta, *Journal of Luminescence*, **2000**, 87-89, 963-966.
- [6] N.I. Leonyuk, L.I. Leonyuk, *Progress in Crystal Growth and Characterization of materials*, **1995**, 31, 179-278.
- [7] E.Y. Borovikova, E.A. Dobretsova, K.N. Boldyrev, V.S. Kurazhkovskaya, V.V. Maltsev, N.I. Leonyuk, *Vibrational Spectroscopy*, **2013**, 68, 82-90.
- [8] K.N. Boldyrev, N.N. Kuz'min, A.A. Mukhin, V.Y. Ivanov, E.A. Dobretsova, E.A. Popova, S.Yu. Gavrilkin, N.I. Leonyuk, V.V. Maltsev, B.Z. Malkin, M.N. Popova, *Physical Review Materials*, **2021**, 5, 104413.
- [9] J. Vicat, S. Aléonard, *Materials Research Bulletin*, **1968**, 3, 611-620.
- [10] Y. Doi, T. Satou, Y. Hinatsu, *Journal of solid state chemistry*, **2013**, 206, 151-157.

Благодарности: Работа выполнена в рамках проекта Госзадания FFUU-2022-0003. Н.Н. Кузьмин входит в состав ведущей научной школы РФ «Опτικο-спектральная наноскопия квантовых объектов и диагностика перспективных материалов» (проект НШ-776.2022.1.2).

e-mail: nik.nik.kuzmin@yandex.ru

ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ ТЕРМОМЕТРИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СМЕШАННОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ЕВРОПИЯ И ТЕРБИЯ С β -ДИКЕТОНАМИ

Лишова-Дворецкая С.Д.,^а Гончаренко В.Е.,^{б,в} Белоусов Ю.А.^{а,в}

а) *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Российская Федерация, г. Москва, 19991, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3*

б) *Национально-исследовательский институт «Высшая школа экономики», Российская Федерация, г. Москва, 109028, ул. Мясницкая, д. 20*

в) *Физический институт Академии Наук им. П. Н. Лебедева, Российская Федерация, г. Москва, 119991, проспект Ленинский, д. 53*

Комплексы лантаноидов привлекают внимание из-за уникальных оптических свойств (высокий квантовый выход, проявление в очень узком диапазоне), которые находят применение в таких областях, как органические светодиоды, биометки, защита ценных бумаг, сенсорные материалы. Особенно интересны смешаннометаллические комплексы европия и тербия, так как они могут применяться в источниках света с настраиваемыми цветовыми координатами (в том числе в источниках белого света), в ратиометрических сенсорных материалах, люминесцентных термометрах (в настраиваемом температурном диапазоне). Люминесцентная термометрия является одним из наиболее перспективных бесконтактных термометрических методов благодаря быстрому отклику, высокому пространственному и тепловому разрешению.

В ходе работы были синтезированы и исследованы смешаннометаллические комплексы европия и тербия с β -дикетонами вида $[Eu_xTb_{1-x}(L)_3(\text{phen})]$, где phen - 1,10-фенантролин. В ходе изучения полученных комплексов были получены их кристаллические структуры методом РСА, и методом ICP-MS был подтвержден состав.

e-mail: Sloniki04@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ ДИИМИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДВУХВАЛЕНТНЫХ НЕОДИМА, ДИСПРОЗИЯ И ТУЛИЯ

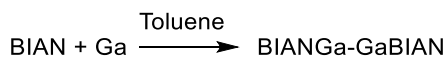
В.М. Макаров, В.А. Додонов, Д.А. Разборов, И.Л.Федюшкин

Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород

Дииминовые комплексы переходных и непереходных элементов были получены несколькими способами. Наиболее простой и удобный – прямое восстановление dpp-BIAN (dpp-BIAN – 1,2-бис(2,6-диизопропилфенилимино)аценафтен)) s-металлами:



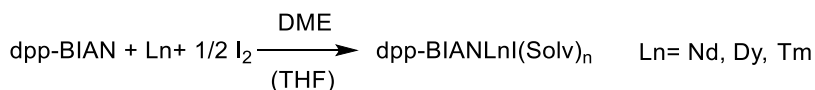
Попытки получить BIAN-производные элементов 13 группы прямым восстановлением привели к выделению только дигалана, остальные элементы этой группы не восстанавливают BIAN.



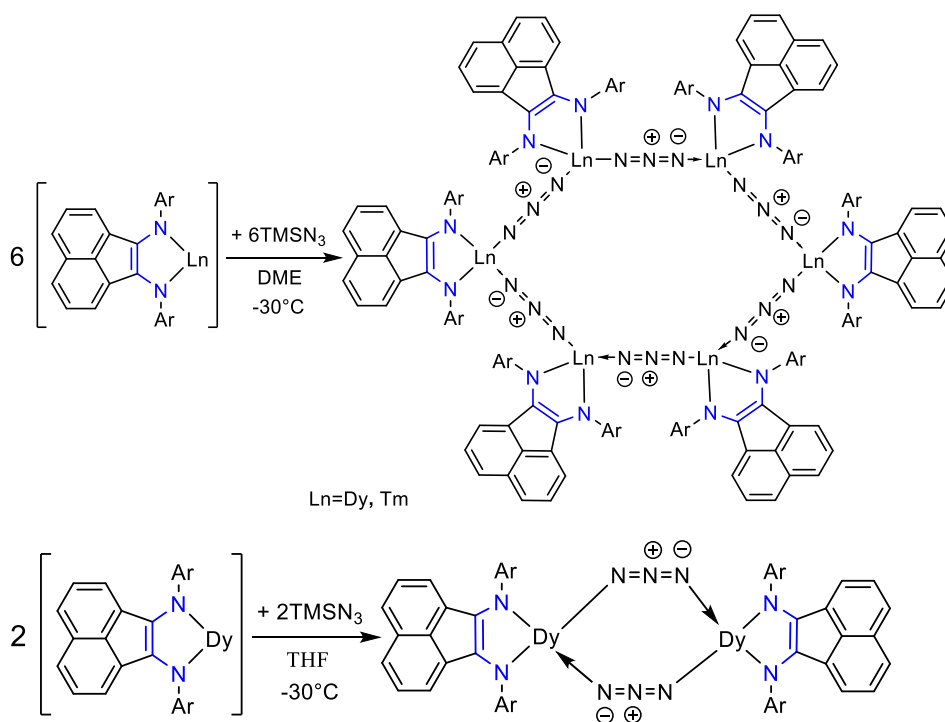
В ряду лантаноидов аналогичным способом были получены производные иттербия, самария и европия – соединения, отличающиеся устойчивостью в степени окисления +2.



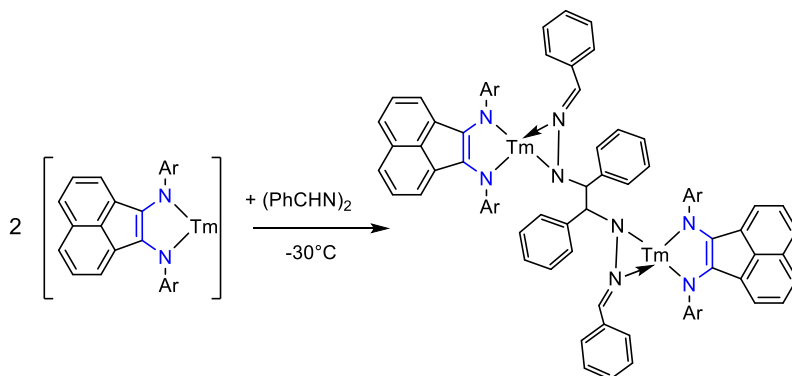
Кроме этих металлов существует еще ряд лантаноидов, таких как неодим, диспрозий и тулий, также устойчивых в двухвалентном состоянии, хотя и в меньшей степени. Для них получен ряд производных, как неорганических, так и органических, в которых их степень окисления равна +2. Однако, синтезировать аценафтен-1,2-дииминовые комплексы прямым восстановлением dpp-BIAN активированным металлом не удастся даже при длительном кипячении реакционной смеси. Добавление больших количеств иода позволяет выделить трехвалентные продукты.



Попытки получения дииминовых комплексов реакцией метатезиса калиевой соли dpp-BIANK₂ с LnI₂ в ТГФ или ДМЭ, по всей видимости, приводят к образованию целевых продуктов, однако выделить их в индивидуальном состоянии не удастся ввиду их высокой реакционной способности. Косвенно судить об их получении можно по реакционной способности. Так, добавление в момент образования продукта триметилсилилазида из реакционной смеси удастся выделить комплекс трехвалентного лантаноида с азидными мостиками, аналогично полученным ранее соединениям иттербия. Причем, если проводить реакцию и выделять продукт из ДМЭ, комплекс представляет собой гексамер, а если из ТГФ – димер.



Кроме того, [BIANTm] реагирует с бензальдазином с образованием димерного продукта.



Все полученные соединения охарактеризованы спектральными методами, а их строение подтверждено рентгеноструктурным анализом.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке РФФ № 21-73-20153

e-mail: chemngpu@gmail.com

Координационные соединения Dy(III) с анионами замещенных малоновых кислот и N-донорными лигандами

В. А. Новикова,^{а,б} Е.Н. Зорина-Тихонова,^а А.В. Вологжанина,^в Н.Н. Ефимов,^а
И.Л. Еременко^{а,в}

- а) ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, РФ.
б) Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, РФ.
в) ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, РФ.

В век информационных технологий пристальное внимание ученых направлено на материалы, проявляющие магнитные свойства. Источником таких свойств могут являться неспаренные электроны парамагнитных атомов металлов. Особенно интересны регулируемые магнитные свойства. Одним из удобных и доступных способов такой регулировки является реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения в координационных соединениях, протекающая между двойными связями лигандов под действием УФ-облучения.

В результате работы были получены координационные соединения Dy(III) с N-донорным лигандом 1,2-бис(4-пиридил)этиленом (bpe) и серией малоновых кислот: диэтилмалоновой (H₂Et₂Mal) [$\{Dy(OAc)(Et_2Mal)\} \cdot bpe\}_n$ (**1**), диметилмалоновой (H₂Me₂Mal) [Dy₂(H₂O)₂(OAc)₂(Me₂Mal)₂(bpe)]_n (**2**) (**Рис.1**) и малоновой (H₂Mal) (Hbpe)⁺[Dy(H₂O)₄(Mal)₂]⁻·2.25H₂O (**3**) (**Рис.2**). Строение соединений было установлено с помощью рентгеноструктурного анализа. Исследованы магнитные свойства образца (**1**). Для соединения (**1**) были проведены измерения в постоянном и в переменном магнитном поле.

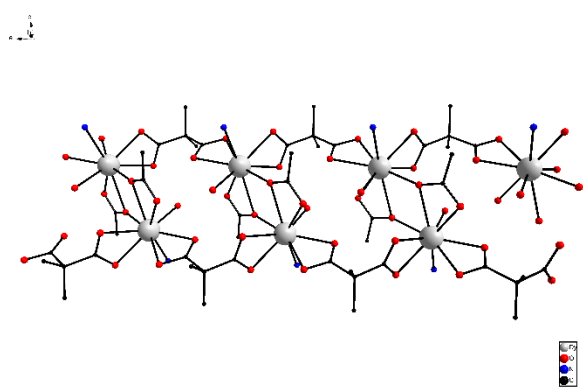


Рис.1 Цепь в соединении (**2**)

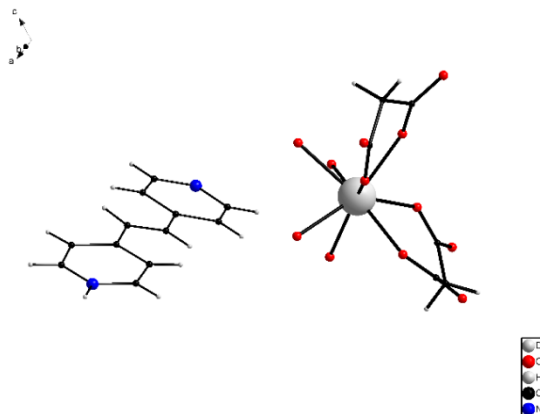


Рис.2 Координационное соединение (**3**)

Благодарности: Исследование выполнено при поддержке Российского Научного Фонда (19-73-10181-П).

e-mail: veronikanovikova02@mail.ru, ezorinatikhonova@gmail.com

Влияние добавок калия и олеиламина на морфологию и люминесцентные свойства наночастиц $\text{NaYF}_4:\text{Yb/Er}$

А.А. Похиленко, А.Н. Солодов, Р.Р. Амиров, Р.М. Гатауллина

Химический институт им. А.М. Бутлерова, КФУ

Одной из наиболее актуальных задач в медицине и биологии на сегодняшний день является поиск новых люминесцирующих агентов для решения задач биовизуализации и ранней диагностики заболеваний. В большинстве используемых материалов люминесценция происходит по механизму преобразования фотонов с понижением частоты (DOWN-конверсия): поглощается излучение с короткой длиной волны, а излучается свет в видимой части спектра. Существует, однако, класс материалов, которые способны преобразовывать инфракрасное излучение в видимое за счёт явления преобразования фотонов с повышением частоты (UP-конверсия). Преобразование происходит за счёт сложения двух и более длинноволновых фотонов с низкой энергией в один, обладающий более высокой энергией. В отличие от DOWN-конверсии, где используется УФ-видимое излучение для возбуждения люминесценции, в UP-конверсии может использоваться инфракрасное излучение, которое проникает в биоткани на большую глубину, не повреждая их. Так, одно из окон прозрачности биологических тканей приходится на участок спектра между 700 и 1200 нм. Также при ИК-возбуждении минимизируется автолюминесценция биотканей. Дополнительным преимуществом является возможность использования для возбуждения UP-конверсионной люминесценции коммерчески доступных диодных лазеров, которые являются компактными, недорогими и достаточно мощными. Все это делает UP-конверсионные люминесцирующие наночастицы (UCNPs) весьма перспективными для использования в качестве люминесцентных зондов в биологических исследованиях и для флуоресцентной диагностики. Однако использование UCNPs для биомедицинских приложений требует возможности настройки их люминесцентных свойств. Зачастую это достигается путём легирования лантаноидами различной природы. Также настройка может быть осуществлена путём изменения формы или размера наночастицы, либо путём искажения кристаллической структуры. Апробирован новый подход к синтезу UP-конверсионных наночастиц на основе NaYF_4 матрицы путём совместного термического разложения фтороацетилацетонатов иттрия и ацетилацетонатов редкоземельных металлов в октаэдрене-1 и присутствии олеиновой кислоты. На способность эмиссии в красной и зелёной области влияет строение $\text{NaYF}_4:\text{Yb/Er}$ наночастиц. Добавка олеиламина приводит к изменению формы получаемых наночастиц, что приводит к сильному повышению интенсивности эмиссии в красной области.

e-mail: arinapokhilenko@gmail.com

МОНО- И ДИКАТИОННЫЕ БЕНЗИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Ln(III)

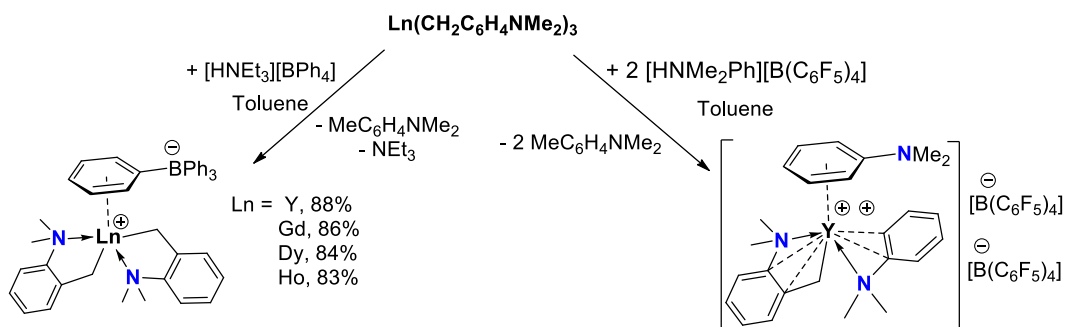
Д. Д. Прокопьева,^a Д. М. Любов,^a А. А. Кисель,^b А. А. Трифионов^{a,b}

а) *Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН,*
603950, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49.

б) *Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, 119334,*
Россия, г. Москва, ул. Вавилова, 28

Химия алкильных производных редкоземельных металлов (РЗМ) интенсивно развивается на протяжении более 30 лет благодаря высокой реакционной способности и огромному каталитическому потенциалу этих соединений. Особый интерес для исследователей представляет синтез катионных алкильных комплексов, поскольку реакционная способность производных редкоземельных металлов в значительной мере определяется электрофильностью центрального атома металла. Более того, катионные алкильные комплексы являются истинными каталитически активными частицами в таких практически важных процессах, как полимеризация олефинов и диенов, гидроарилрование/гидробензилирование олефинов и дегидро-кросс-сочетания аренов с органогидросиланами.

Синтезирована и структурно охарактеризована серия катионных бис(*o*-диметиламинобензильных) комплексов редкоземельных металлов $\text{Ln}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)_2(\mu\text{-Ph})\text{BPh}_3$ ($\text{Ln} = \text{Y, Gd, Dy, Ho}$), представляющих собой контактные ионные пары за счет координации одного из фенильных колец аниона $[\text{BPh}_4]^-$ на атомы Ln по η^6 -типу. При использовании в качестве катионирующего агента $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ был получен и структурно охарактеризован дикатионный комплекс $[(\text{Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2)\text{Y}(\text{PhNMe}_2)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_2$, в котором атомом иттрия, который связан с одним бензильным лигандом $(\text{Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2)^-$ лигандом и двумя молекулами PhNMe_2 . При этом одна молекула PhNMe_2 связана с ионом Y за счет η^6 -координации Ph кольца, в то время как вторая – по $\eta^3\text{-N, C}_{\text{ipso}}, \text{C}_{\text{ortho}}$ типу.



Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 23-13-00323).
e-mail: luboffdm@rambler.ru

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

М.Р. Проценко,^а Д.Н. Васильева,^{а,б} Т.О. Козлова^б

а) Национальный исследовательский университет "Высшая школа экономики"

б) Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН

Гидротермальная обработка является одним из удобных и продуктивных методов синтеза кристаллических ортофосфатов церия(IV), в результате которого можно селективно получить как смешанные, так и двойные соли. В настоящее время известно 14 достоверно охарактеризованных структур ортофосфатов церия(IV), однако смешанных ортофосфатов церия(IV) известно всего три: $\text{Ce}(\text{OH})\text{PO}_4$, $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$, $(\text{NH}_4)[\text{Ce}^{\text{IV}}\text{F}_2(\text{PO}_4)]$ [1]. Одним из способов получения новых соединений ортофосфатов церия(IV) является изменение состава реакционной среды, в которой проводят гидротермальную обработку церийфосфатного прекурсора. В данной работе было исследовано изменение состава и структуры продукта гидротермального синтеза $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ при замене реакционной среды с водной на сернокислую.

В ходе эксперимента нанокристаллический диоксид церия растворяли в ортофосфорной кислоте при 80°C. При первом подходе в церийфосфатный раствор добавляли воду или 0,5-2 М водный раствор серной кислоты, после чего полученный гель подвергали гидротермальной обработке при 180°C в течение 24 ч. Во втором – к церийфосфатному раствору приливали воду, методом центрифугирования очищали гель от избытка ортофосфорной кислоты и подвергали гидротермальной обработке в среде серной кислоты при 180°C в течение 24 ч.

Известно, что ортофосфат-гидроортофосфат церия(IV) со слоистой микроструктурой получают с помощью гидротермального синтеза из стартового церийфосфатного геля в водной среде. При использовании электролита – серной кислоты с концентрацией 0,5-2 М вместо воды по результатам рентгенофазового анализа продуктом также являлась фаза $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$, однако огранка кристаллитов при использовании низкой концентрации (0,5 М) серной кислоты отличалась от образцов, полученных в растворах H_2SO_4 более высокой концентрации. При реализации второго подхода кристаллический продукт представлял собой смесь фаз $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ и $\text{Ce}(\text{OH})\text{PO}_4$, при этом использование продолжительности гидротермальной обработки менее 6 ч или использование концентраций водного раствора серной кислоты более 0,5 М не приводило к кристаллизации каких-либо фаз. В результате добавления к очищенному церийфосфатному гелю 0,5 М H_2SO_4 и последующей гидротермальной обработки в течение 24 ч формировалась фаза $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ с примесью фазы CeOHPO_4 . А при уменьшении продолжительности обработки до 6 ч формировался плохо закристаллизованный продукт с основными рефлексами, относящимися к $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$. При повышении температуры гидротермальной обработки до 210°C преимущественно формировалась фаза CeOHPO_4 . По данным растровой

электронной микроскопии микроструктура образцов с увеличением продолжительности и температуры гидротермальной обработки менялась с пластинчатой на удлинённые микронные агрегаты. По данным рентгеноспектрального микроанализа серы в образцах зафиксировано не было. При гидротермальном синтезе очищенного церийфосфатного геля в водной среде по результатам рентгенофазового анализа был получен неоднородный продукт, содержащий в качестве одной из фаз $\text{Ce}(\text{OH})\text{PO}_4$.

[1] Козлова Т.О., Баранчиков А.Е., Иванов В.К. Ортофосфаты церия(IV) (обзор). Журнал неорганической химии, – 2021. – Т. 66. – № 12. – С. 1647-1665.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН

e-mail: mrprotsenko@edu.hse.ru

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ РЗЭ С 1-ПЕНТАФТОРФЕНИЛ-3-МЕТИЛ-4-БЕНЗОИЛ-5- ПИРАЗОЛОНОМ

Д.С. Прошина,^a Д.Д. Шикин,^{a,б} Ю.А. Белоусов^{a,б}

a) Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Россия, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.

б) Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 53.

В настоящее время изучение строения и люминесцентных свойств комплексов редкоземельных элементов с 4-ацилпиразолонами представляет большой интерес. Это связано с рядом свойств ацилпиразолонов, которые делают данную группу лигандов одной из наиболее перспективных для сенсбилизации ионов лантаноидов. Одно из качеств, благодаря которому данные соединения могут использоваться в качестве сенсбилизаторов, – эффективное поглощение излучения лигандом. Это качество присуще ароматическим соединениям, так как энергия их синглетных уровней невысока. Помимо этого, триплетный уровень лиганда должен быть выше уровня металла на определенную величину, индивидуальную для конкретного элемента. Преимущество ацилпиразолонов в данном вопросе заключается в относительной легкости модификации исходной структуры с помощью различных функциональных групп. Таким образом, вводя заместители в различные положения можно достаточно точно «откалибровать» энергию триплетного уровня лиганда под конкретный элемент. Так же можно уменьшить рассеяние энергии на связях с помощью введения «якорных» групп в положения, не оказывающие существенного влияния на триплет лиганда.

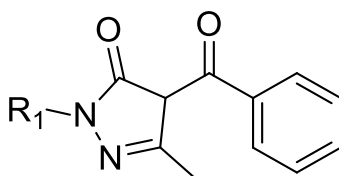


Рис. 1. Структурная формула лиганда.

Исследования, представленные в данной работе, были проведены в рамках изучения влияния заместителей в 1, 3 и 4 положениях на эффективность сенсбилизации комплексов различных РЗЭ. Целью данной работы является анализ влияния заместителя в первом положении на структуру и свойства комплексов некоторых лантаноидов. В качестве объектов исследования были выбраны комплексы лантаноидов с -фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолоном и его перфторированным по первому положению аналогом, ранее синтезированным в нашей лаборатории, – 1-пентафторфенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолоном. В рамках данной работы были получены комплексы лантана, самария, европия и гадолиния с обоими лигандами, была подобрана методика кристаллизации тетракис-солей тетрафенилфосфония с

фторированным лигандом. Согласно проведенным расчетам, введение перфторированного заместителя не привнесло существенных изменений в положение триплетного уровня. Также было установлено, что полученные комплексы имеют схожую структуру. Состав и строение полученных комплексов лантана был подтвержден с помощью ЯМР, структура и состав были охарактеризованы методами РСА, однофазность образцов была подтверждена методами порошковой рентгеновской дифракции.

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 23-23-00393.

e-mail: dashaproshina@rambler.ru.

НОВЫЕ ИТТЕРБИЕВЫЕ АТ-КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ РЕДОКС АКТИВНОГО DPP-BIAN

Д. А. Разборов, В. А. Додонов, И. Л. Федюшкин

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Российская Федерация

Ат-комплексы лантаноидов вызывают значительный фундаментальный и прикладной исследовательский интерес благодаря возможности выступать в роли катализаторов гидросилирования алкинов, энантиоселективного гидроаминирования алкенов, а также часто демонстрируют уникальные структурные мотивы. Использование редокс активного лиганда dpp-bian (1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен) в структуре таких комплексов может позволить провести тонкую настройку реакционной способности и свойств атомов лантаноидов. Важной особенностью dpp-bian является возможность переносить/принимать на/с координационного центра под действием дополнительных реагентов, растворителей, либо изменений температуры.[1] В нашей работе сообщается о получении новых ат-комплексов лантаноидов (Схема 1) на основе dpp-bian и их физико-химических свойствах.[2]

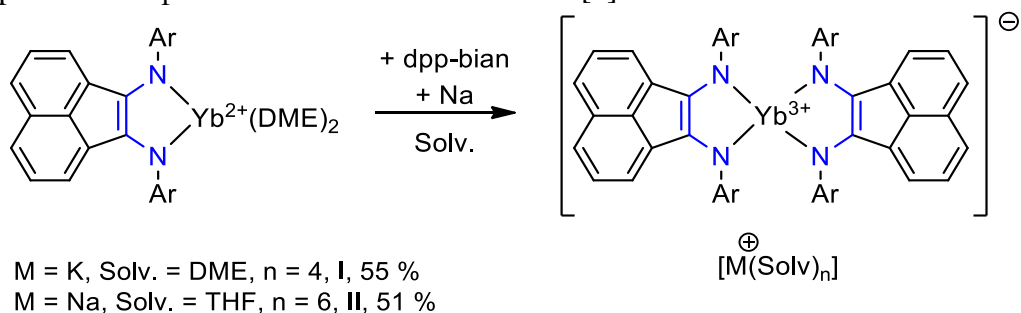


Схема 1. Получение бислигандных dpp-bian комплексов иттербия

- [1] V.A. Dodonov, V.M. Makarov, M.N. Zemnyukova, D.A. Razborov, E.V. Baranov, A.S. Bogomyakov, V.I. Ovcharenko, I.L. Fedushkin, *Organometallics*, 2023, 42, 18, 2558–2567, DOI: 10.1021/acs.organomet.2c00640.
 [2] V.A. Dodonov, D.A. Razborov, E.V. Baranov, I.L. Fedushkin, *Russ. J. Gen. Chem.*, 2024, submitted.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 21-73-20153) с использованием оборудования центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН» при поддержке гранта "Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием" (RF--2296.61321X0017).

e-mail: razborov@iomc.ras.ru

Кристаллическое строение и структурные особенности полиядерных La(III)-Cu(II) металломакроциклических комплексов на основе пиколингидроксамовой и пиразингидроксамовой кислот

Р.В. Румянцев,^a М.А. Каткова,^a Г.С. Забродина,^a М.А. Кискин,^b
И.Г. Фомина,^b С.Ю. Кетков^a

a) Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

б) Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

В настоящее время лечение туберкулеза в мире основано на препаратах первой линии, таких как изониазид, рифампицин, пиперазид, этамбутол и стрептомицин. В поисках новых противотуберкулезных препаратов с повышенной эффективностью пиперазид, наряду с изониазидом и рифампицином, является краеугольным камнем современной терапии туберкулеза [1]. В связи с этим получение и описание новых производных пиразинов является актуальной задачей современной химии. Хотя чисто органические производные традиционно доминировали в поиске новых терапевтических препаратов, в настоящее время возрастает интерес к потенциальному использованию антимикробных соединений на основе металлов в связи с ростом резистентности к противомикробным препаратам [2]. Настоящее исследование посвящено описанию структуры двух новых полиядерных La(III)-Cu(II) металломакроциклических комплексов на основе пиколингидроксамовой (**1**) и пиразингидроксамовой (**2**) кислот.

По данным рентгеноструктурного анализа соединения **1** и **2** демонстрируют классическую металломакроциклическую конфигурацию 15-МС-5 (Рис. 1), о которой сообщалось во многих других работах [3–5].

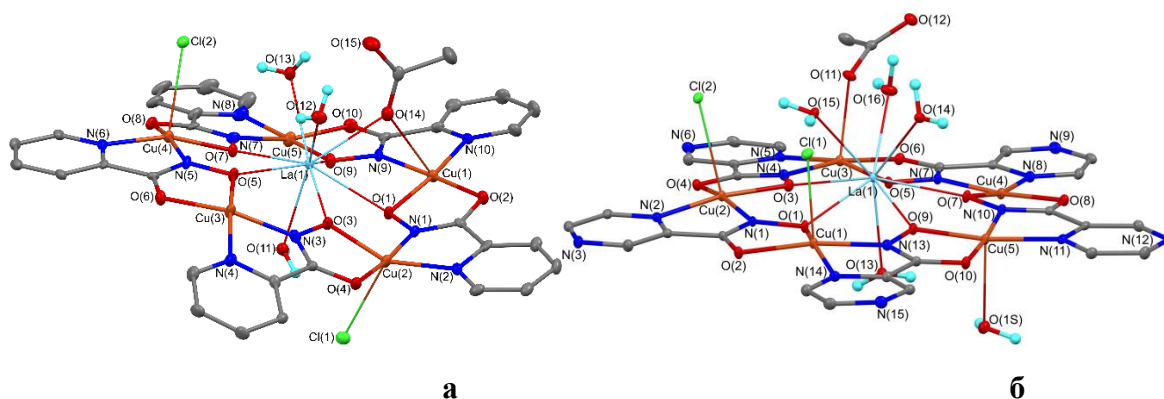


Рис. 1. Молекулярное строение комплексов **1** (а) и **2** (б). Приведены тепловые эллипсоиды 30%-ной вероятности. Атомы водорода не показаны.

Основные геометрические характеристики в координационной сфере атомов металлов в комплексах **1** и **2** находятся в хорошем согласии между собой. Главное отличие заключается в различной координации ацетат-аниона. Если в комплексе **2**

ацетат-анион связан только с атомом меди, то в комплексе **1** атом кислорода дополнительно связан с центральным атомом лантаноида (Рис. 1).

Такое различие в координации ацетат-аниона приводит к существенным изменениям в кристаллическом строении комплексов **1** и **2**. Отметим, что оба комплекса **1** и **2** представляют собой 1D координационные полимеры (Рис. 2). Если в комплексе **2** металлмакроциклы связаны между собой только за счёт одного μ_2 -мостикового атома хлора, то в кристалле **1** оба атома хлора, а также ацетат-анион являются мостиковыми. Это приводит к значительному искажению металлмакроцикла в комплексе **1**. Если максимальное отклонение неводородных атомов от усреднённой плоскости в комплексе **2** не превышает 0.351 Å, то в комплексе **1** это значение составляет 0.912 Å. Кроме того, связанные за счёт только одного иона хлора молекулы ступенчато смещены друг относительно друга в цепочке (Рис. 2б), тогда как в кристалле **1** металлмакроциклы смещены значительно меньше.

В результате, несмотря на то, что расстояние между усреднёнными плоскостями металлмакроциклов в **2** (5.835 Å) даже несколько меньше, чем в **1** (6.427 Å), расстояние между атомами лантана соседних молекул в цепочке в кристалле **1** (7.267 Å) значительно короче, чем в **2** (9.622 Å).

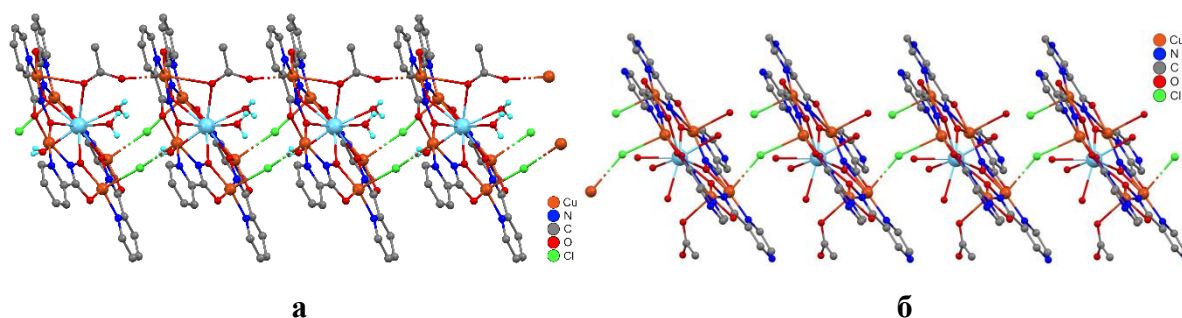


Рис. 2. Фрагменты 1D полимерной цепи в кристаллах **1** (а) и **2** (б).

- [1]. N.W. Hassan, M.N. Saudi, Y.S. Abdel-Ghany, A. Ismail, P.A. Elzahhar, D. Sriram, R. Nassra, M.M. Abdel-Aziz, S.A. El-Hawash, *Bioorganic Chemistry*, **2020**, *96*, 103.
- [2]. A.B.P. Lever, B.S. Ramaswamy, S.R. Pickens, *Inorganica Chimica Acta*, **1980**, *46*, L59–L61.
- [3]. G. Mezei, C.M. Zaleski, V.L. Pecoraro, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 4933–5003.
- [4] M. Tegoni, M. Remelli, *Coord. Chem. Rev.*, **2012**, *256*, 289–315.
- [5]. J.J. Bodwin, A.D. Cutland, R.G. Malkani, V.L. Pecoraro, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, *216–217*, 489–512.

Благодарности: Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 23-13-00139, <https://rscf.ru/project/23-13-00139/>.

e-mail: romanrum@iomc.ras.ru

ПОЛУЧЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЗЭ НА ОСНОВЕ АЛКИЛАММОНИО-КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТОВ С ПЕНДАНТНЫМИ КАРБОКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Рябчикова М.Н.,^а Нелюбин А.В.,^б Жданов А.П.,^б Жижин К.Ю.^б

^а НИУ ВШЭ, Москва, Россия

^б Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

Кластерные анионы бора обладают специфическими электронной структурой и геометрией, которыми обусловлен ряд их необычных химических свойств. На основе кластеров бора могут быть созданы различные координационные соединения, в которых кластерный анион может являться как внутрисферным, так и внешнесферным лигандом. Замена гидридных атомов *к*лозо-додекаборатного аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ на различные функциональные группы позволяет расширить число возможных способов координации кластерного остова к атомам металла. Основным подходом к синтезу новых типов лигандов является вторичная модификация *эк*зо-полиэдрических заместителей, содержащих связи B-N, B-C, B-S, B-O. Химия производных *к*лозо-боратного аниона со связью B-N зачастую базируется на реакциях модификации аммонийно-*к*лозо-боратного аниона.

На данный момент в литературе не описаны люминесцентные комплексы лантанидов, содержащие в качестве лигандов производные кластерных анионов бора. Таким образом, целью данного исследования стал синтез координационных соединений РЗЭ на основе алкиламмонийно-*к*лозо-додекаборатов с пendantsными карбоксильными группами и исследование их свойств. В качестве редкоземельного элемента был выбран европий, некоторые соединения которого люминесцируют в красной области спектра, а в качестве лиганда – алкиламмонийно-*к*лозо-додекаборатный анион с пendantsными карбоксильными группами.

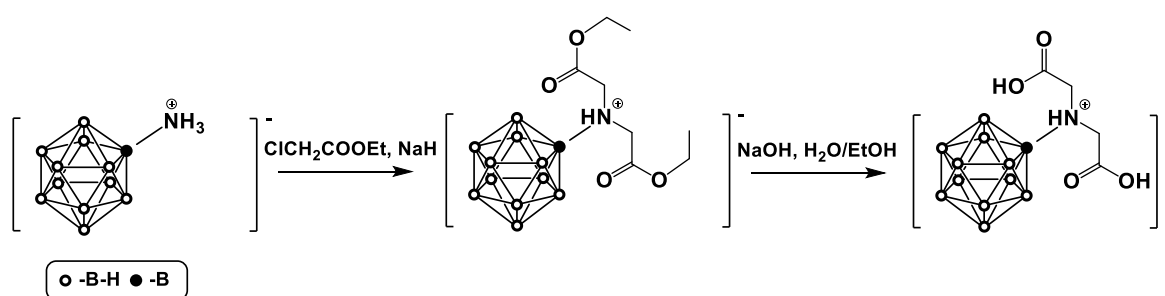


Рис.1. Схема получения лиганда на основе *к*лозо-додекаборатного аниона $[B_{12}H_{11}NH(CH_2COOH)_2]^-$.

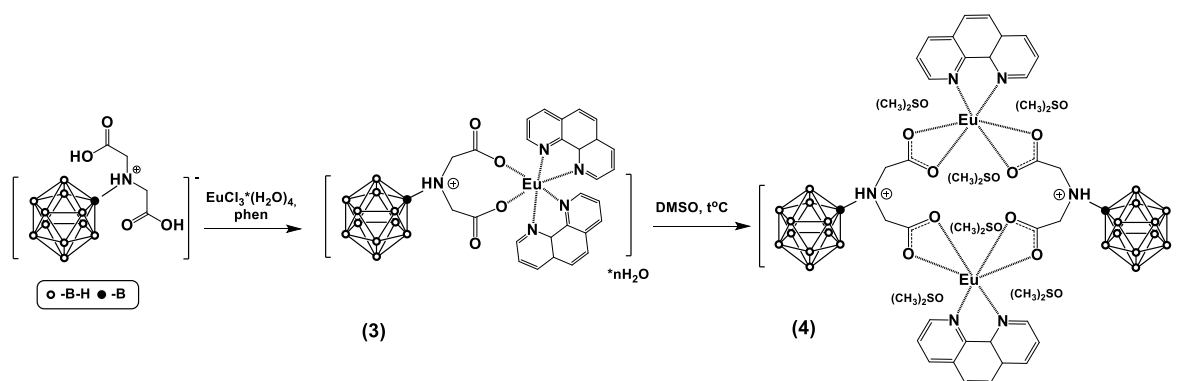


Рис.2. Схема получения координационного гетеролигандного соединения европия (III).

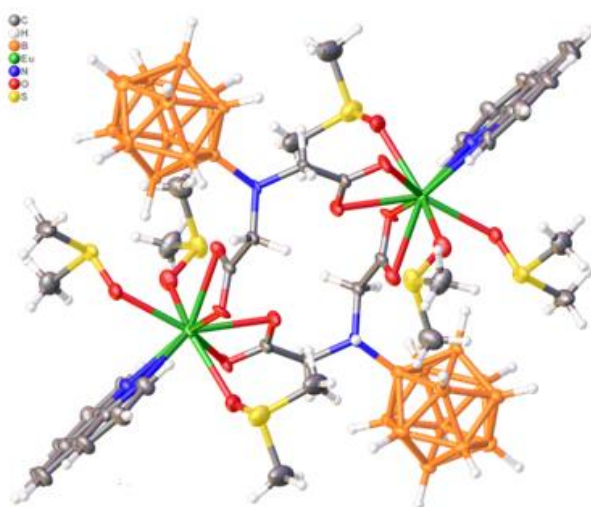


Рис.3. Структура одного из двух кристаллографически независимых биядерных комплексов полученного координационного соединения.

В ходе данной работы получен новый хелатирующий лиганд $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}(\text{CH}_2\text{COOH})_2]^-$ на основе *клозо*-додекаборатного аниона, его структура и состав определены методами мультijядерной ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии, ESI-масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа. Дополнительно были синтезированы два гетеролигандных комплекса: $[\text{Eu}(\text{phen})_2\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}(\text{CH}_2\text{COO})_2](\text{H}_2\text{O})_4$ и $[(\text{Eu}(\text{phen})(\text{DMSO})_3)_2(\mu\text{-B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}(\text{CH}_2\text{COO})_2)_2]$.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН

e-mail: ryabchikovaarita@gmail.com

Полимеризация ϵ -капролактона на циклопентадиенил-боргидридных комплексах лантанидов

Г.И. Садртдинова,^{а,б} Д.А. Бардонов,^{а,б} Д.М. Ройтерштейн^{а,б}

а) Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

б) Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва

Боргидридные комплексы лантанидов обладают огромным потенциалом в химии редкоземельных металлов, что обусловлено большей ковалентностью связи металл (Ln)-лиганд (BH_4), по сравнению с галогенидными аналогами. Несмотря на очевидные преимущества BH_4 группы в качестве лиганда, комплексы лантанидоорганических соединений с боргидридными лигандами остаются недооцененными и малоизученными. Наиболее исследованными являются циклопентадиенильные комплексы редкоземельных элементов (РЗЭ) с замещенными производными циклопентадиенила.

Поэтому целью данной работы стал синтез боргидридных комплексов РЗЭ с незамещенным циклопентадиенильным лигандом и исследование их каталитической активности в реакции полимеризации ϵ -капролактона (ϵ -CL) (рисунок 1).

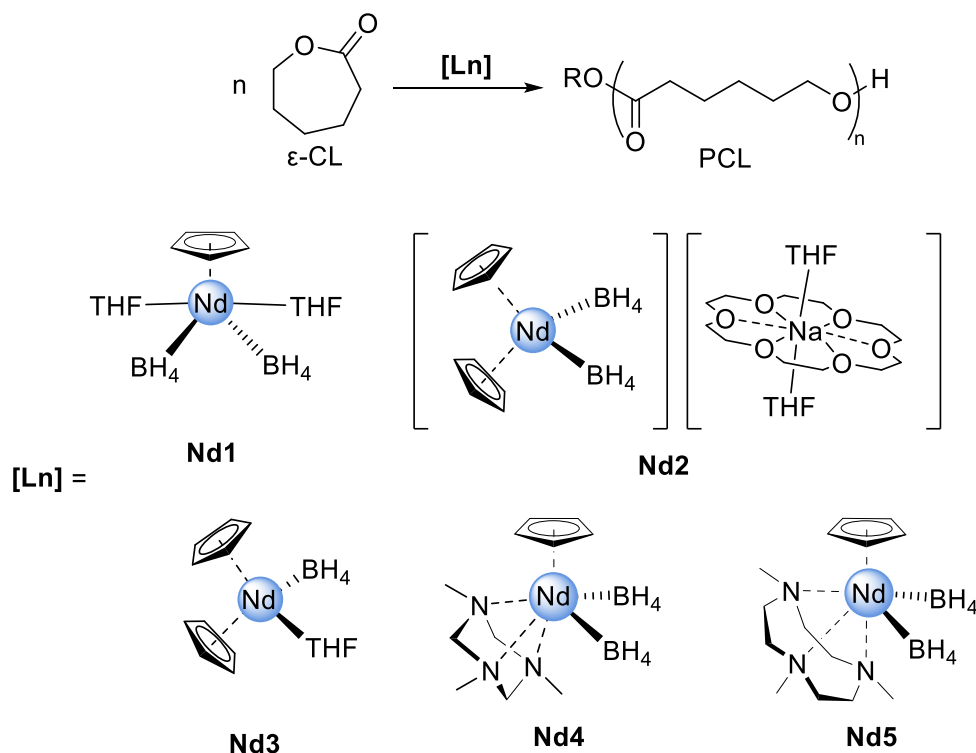


Рисунок 5. Реакция полимеризации ϵ -CL и используемые циклопентадиенилборгидридные комплексы лантанидов.

В ходе данного исследования получены циклопентадиенилборгидридные комплексы неодима (Nd1, Nd2, Nd3, Nd4, Nd5) и изучена их каталитическая активность в реакции полимеризации ϵ -CL.

Полученные комплексы **Nd1**, **Nd2**, **Nd3**, **Nd4**, **Nd5** охарактеризованы методами элементного анализа, РСА, ИК-спектроскопией и ^1H ЯМР-спектроскопией. Для оценки каталитических свойств циклопентаденилборгидридных комплексов неодима выбраны комплексы **Nd1** $[\text{CpNd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2]$, **Nd2** $[\text{Cp}_2\text{Nd}(\text{BH}_4)_2][\text{Na}(18\text{-crown-6})(\text{THF})_2]$, **Nd3** $[\text{Cp}_2\text{Nd}(\text{BH}_4)(\text{THF})]$, **Nd4** $[\text{CpNd}(\text{BH}_4)_2(\text{Me}_3\text{tach})]$, **Nd5** $[\text{CpNd}(\text{BH}_4)_2(\text{Me}_3\text{tacn})]$. Все соединения оказались эффективным в полимеризации $\epsilon\text{-CL}$ при комнатной температуре в растворе ТГФ. Наибольшую активность демонстрировал комплекс **Nd3**.

Благодарности: П.Д. Комаров.

e-mail: sadrtdinova2001@bk.ru

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ СКАНДИЙ-СОДЕРЖАЩЕГО МУЛЬТИКАТИОННОГО СЛОИСТОГО ДВОЙНОГО ГИДРОКСИДА

Е.С. Селиверстов, О.Е. Лебедева

ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» (НИУ «БелГУ»)

Высокоэнтропийные системы и новые материалы на их основе в настоящий момент являются быстро развивающейся областью исследований. К высокоэнтропийным составам относят соединения и смеси, содержащие, как правило, четыре-пять и более компонентов. Достаточно хорошо изучены высокоэнтропийные сплавы металлов, разрабатываются подходы для синтеза высокоэнтропийных оксидов. Новым классом соединений сравнительно недавно стали высокоэнтропийные гидроксиды, в том числе — слоистые двойные гидроксиды (СДГ). Эти вещества представляют интерес как прекурсоры для получения высокоэнтропийных оксидов, а также из-за собственных специфических свойств, обусловленных рядом эффектов сосуществования в одной кристаллической решётке катионов многих металлов. Отмечены такие эффекты как синергизм между катионами (так называемый "коктейльный эффект"), дефекты кристаллической решетки, неравномерное распределение заряда и термическая стабилизация за счет энтропийного фактора.

Целью настоящей работы являлся синтез скандий-содержащего высокоэнтропийного слоистого двойного гидроксида со структурой гидроталькита.

Путём механохимического синтеза, заключавшегося в совместном размалывании в агатовой ступке сначала нитратов соответствующих элементов, а затем образовавшегося аморфного предшественника с безводной щёлочью и карбонатом натрия, с последующей гидротермальной обработкой, впервые были получены слоистые двойные гидроксиды состава $MgNiCo/AlInSc$ и $MgNiCo/AlIn$. Успешное формирование гидроталькитоподобной структуры и отсутствие посторонних примесных фаз были подтверждены рентгенофазовым анализом.

Следует отметить, что степень кристалличности полученных образцов СДГ оставалась невысокой и после гидротермальной обработки, что позволяет предположить наличие многочисленных дефектов их кристаллической решетки.

Благодарности: Авторы благодарят Япрынцева М.Н., к.ф.-м.н., научного сотрудника ЦКП «Технологии и материалы НИУ «БелГУ» за помощь в проведении рентгенофазового анализа образцов;

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда № 24-23-00182

e-mail: seliverstov.evgeniy.s@gmail.com

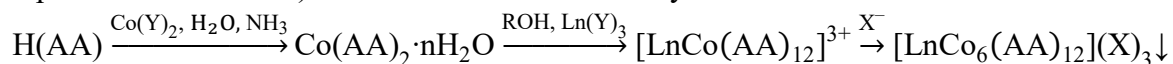
ПОЛИЯДЕРНЫЕ 3d-4f ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ С КОБАЛЬТОМ И АМИНОКИСЛОТАМИ

Д.Д. Семешкина,^а В.Е. Гончаренко,^а А.Р. Саварец,^б В.Д. Долженко^{а,б}

а) Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

б) Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

Полиядерные 3d-4f гетерометаллические комплексы лантаноидов с кобальтом(II) представляют интерес как потенциальные ионные сенсоры, прекурсоры для получения смешанных оксидов, молекулярные магнетики, материалы для фотоники. Тем не менее, синтез таких комплексов является сложной задачей из-за склонности Co(II) к окислению в растворе. В настоящей работе предложен новый ступенчатый подход к синтезу подобных полиядерных комплексов состава $[\text{LnCo}_6(\text{AA})_{12}](\text{X})_3$ с аминокислотами лейцином, изолейцином и фенилаланином в качестве связующих мостиковых лигандов (AA^- – ион аминокислоты, X^- – неорганический анион). Синтез описывается следующей схемой:



где $\text{Y}^- = \text{NO}_3^-$ или Cl^- ; $\text{X}^- = \text{PF}_6^-$, ClO_4^- , Cl^- , NO_3^- , BF_4^- ; $\text{ROH} = \text{MeOH}$, EtOH , $i\text{-PrOH}$. В отличие от применяемых в других работах одностадийных методик, в данном подходе каждая стадия характеризуется воспроизводимостью, небольшой продолжительностью и высоким выходом целевого продукта. В результате оптимизации условий синтеза успешно получены серии комплексов состава $[\text{LnCo}_6(\text{AA})_{12}](\text{X})_3$ ($\text{Ln} = \text{La}$, Ce , Pr ; $\text{AA} = \text{Leu}$, Ile , Phe ; $\text{X}^- = \text{PF}_6^-$, Cl^- , BF_4^- , ClO_4^- , NO_3^-), охарактеризованные методами РСА, РФА, ИК, ЭСДО и ICP-MS.

e-mail: semeshkina.d@gmail.com

СТРУКТУРА И ПРОВОДИМОСТЬ ДОПИРОВАННЫХ ЛИТИЕМ И ФТОРОМ ФЛЮОРИТОПОДОБНЫХ МОЛИБДАТОВ $\text{La}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$

Е.В. Сидорова,¹ Е.И. Орлова,^{1,2} Т.А. Сорокин,¹ В.Б. Кварталов,¹
 А.М. Антипин,¹ Н.Е. Новикова,¹ Е.П. Харитонова,^{1,2} Н.И. Сорокина,¹
 Е.С. Смирнова,¹ О.А. Алексеева,¹ В.И. Воронкова²

1) НИЦ «Курчатовский институт»

2) Физический факультет, Московский государственный университет имени
 М.В. Ломоносова

Редкоземельные молибденсодержащие оксиды $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La–Gd}$, $\delta = 0–0.5$) [1] с кубической флюоритоподобной структурой (пр. гр. $Pn-3n$) являются перспективными материалами для электродов симметричных твердооксидных топливных элементов [2]. Катионы молибдена в этих фазах меняют степень окисления при изменении парциального давления кислорода, кристаллическая структура соединений сохраняется. Вследствие переменной валентности молибдена содержание кислорода в соединениях $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ изменяется в пределах $\delta = 0–0.5$. В структуре $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ экспериментально установлено присутствие сверхстехиометрического кислорода в октаэдрических полостях (интерстициях) [3]. Его количество δ и наличие вакансий в базовой анионной подрешетке влияют на механизм анионной составляющей проводимости флюоритоподобных соединений $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ – при уменьшении величины δ смешанный интерстиционно-вакансионный механизм становится вакансионным. Таким образом, кислородную составляющую проводимости фаз $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ можно регулировать либо изменением парциального давления кислорода во внешней среде, либо с помощью гетеровалентного допирования редкоземельных катионов Ln или молибдена. К интересным результатам привело одновременное катионное и анионное допирование фаз $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ [4].

В настоящей работе исследовались атомная структура в широком диапазоне температур и физические свойства редкоземельных молибдатов, совместно допированных литием и фтором и имеющих номинальный состав $\text{LiLa}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$.

Соединение было получено в виде моно- и поликристаллов и охарактеризовано методами рентгеновского фазового, элементного, структурного анализа, масс-спектрометрии, термогравиметрии, ИК-спектроскопии, ДСК, импеданс-спектроскопии. Рентгеноструктурный анализ, проведенный при 90, 293, 600, 1050 К при повышении температуры и при 600 и 293 К при понижении температуры, показал, что исследуемые легированные литием и фтором кристаллы $\text{La}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ имеют кубическую структуру (пр. гр. $Pn-3n$). Установлено вхождение атомов Li^+ в позиции атомов La^{3+} , атомов F^- в позиции межузельного сверхстехиометрического атома O^{2-} . Полученная по значениям заселенности кристаллографических позиций атомов $\text{La}(\text{Li})$ и Mo катионная структурная формула исследованного монокристалла $\text{Li}_{0.42}\text{La}_{4.58}\text{Mo}_3$ хорошо согласуется с данными масс-спектрометрии. Катионный состав в структуре сохраняется во всем диапазоне температур 90–1050 К, а анионный состав с ростом температуры изменяется. При комнатной температуре и при 90 К химическая формула

исследованных монокристаллов – $\text{Li}_{0.42}\text{La}_{4.58}\text{Mo}_3\text{O}_{15.76\pm\delta}\text{F}_{0.42\pm\epsilon}$. При температуре выше 600 К из межузельной позиции начинают уходить атомы фтора. Химическая формула исследованных монокристаллов при температуре 1050 К – $\text{Li}_{0.42}\text{La}_{4.58}\text{Mo}_3\text{O}_{15.60\pm\delta}\text{F}_0$.

Гигроскопичность фторированных молибдатов состава $\text{LiLa}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ исследовали методом термогравиметрии. Перед термогравиметрическими измерениями образцы предварительно выдерживали в дистиллированной воде в течение 14 суток, а затем сушили при комнатной температуре на воздухе в течение суток с целью удаления воды с поверхности керамик. Далее проводили по два последовательных нагрева каждого образца в камере термовесов в интервале температур 30–800°C. При первом нагреве видна отчетливая потеря массы образцов, которая связана с испарением воды предположительно из пор керамики (100–400°C) и из зерен кристаллитов (выше 400°C). При повторном нагреве испарение воды уже не наблюдается. Отмечено, что процессы гидратации и дегидратации образцов $\text{LiLa}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ можно проводить многократно, без деградации их кристаллической структуры. Полученные результаты хорошо согласуются с данными рентгеноструктурного исследования, свидетельствующими о том, что полости структуры фторированных молибдатов становятся свободными от кислорода и могут быть заполнены водой.

Электрофизические свойства синтезированных поликристаллических образцов состава $\text{LiLa}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ были исследованы методом импедансной спектроскопии. Учитывая заметную гигроскопичность образцов, можно было предположить существование в них доли протонной проводимости, поэтому проводимость измеряли в сухой и влажной атмосферах. Максимальная проводимость образцов превышает 10^{-3} См/см при 700°C. При температурах 550–650°C для образцов происходит снижение энергии активации от 0.9–1.1 до 0.5–0.7 эВ, связанное с обратимым фазовым переходом, что согласуется с данными ДСК в этом же температурном диапазоне. При низких температурах проводимость образцов $\text{LiLa}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$, измеренная во влажной атмосфере, повышается по сравнению с проводимостью в сухой среде, что, с учетом гигроскопичности этих материалов, свидетельствует о наличии в них протонного переноса. Таким образом, в работе впервые установлено, что совместное катионно-анионное допирование соединений $\text{La}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ литием и фтором приводит к появлению гигроскопичности этих материалов и протонпроводящих свойств.

1. Voronkova V.I., Leonidov I.A., Kharitonova E.P. et al. // J. Alloys Compd. 2014. V. 615. P. 395.
2. Lyskov N.V., Kotova A.I., Petukhov D.I. et al. // Russ. J. Electrochem. 2022. V. 58. №1. P. 989.
3. Antipin A.M., Sorokina N.I., Alekseeva O.A. et al. // Acta Cryst. B. 2015. V. 71. № 2. P. 186
4. Faurie J.P. // Bull. Soc. Chim. Fr. 1971. V. 11. P. 3865

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-12-00221).

e-mail: soul7418@gmail.com

РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ НА ОСНОВЕ 1,2,3-ТРИАЗОЛ-4,5-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

А.В. Сидорук,^{а,б} А.М. Лунёв,^б Ю.А. Белоусов^{а,б}

а) Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Россия, Москва, тер. Ленинские горы, д. 1, стр. 3.

б) Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 53.

в) Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119234, Россия, Москва, ул. Колмогорова, д. 1, стр. 73.

Разнолигандные комплексы, в состав которых входят два иона лантаноида, способных к люминесценции, представляют собой интересный круг объектов. Ароматические азолкарбоновые кислоты являются перспективными лигандами для получения МОКП, поскольку обладают оптимальным триплетным уровнем лиганда для эффективной сенсбилизации ионов лантаноидов, а также имеют минимальное количество связей-тушителей. Целью данной работы является изучение возможности применения комплексов азолкарбоксилатов лантаноидов в качестве ратиометрических люминесцентных сенсорных материалов.

В настоящей работе в ходе сольвотермального синтеза были синтезированы комплексы состава $\{(NMe_2H_2)[LnTDA(HCOO)] \cdot 0.5H_2O\}_n$, которые представляют собой 3D-полимеры с катионами $NMe_2H_2^+$ в порах анионного каркаса (рис. 1). Согласно данным РФА и РСА, для всех катионов от La^{3+} до Lu^{3+} комплексы изоструктурны, что позволяет получить смешаннометаллические соединения такой же структуры.

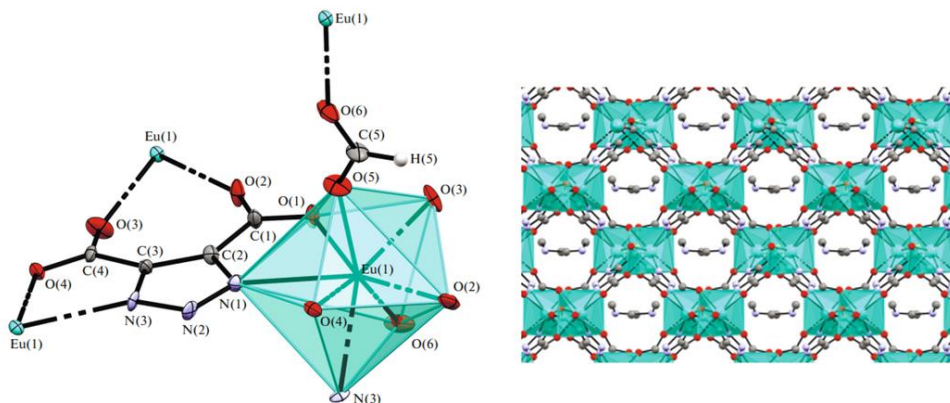


Рисунок 6. Структура анионного фрагмента комплекса $\{(NMe_2H_2)[Eu(TDA)(HCOO)]\}$ и вид полимерной структуры вдоль кристаллографической оси а.

Полимер $\{(NMe_2H_2)[Eu_{10\%}Tb_{90\%}TDA(HCOO)] \cdot 0.5H_2O\}_n$ проявляет селективный сенсорный отклик на катионы Zn^{2+} в водном растворе с пределом обнаружения 0.65 мМ и линейным диапазоном определяемых концентраций до 10 мМ. В работе также представлены причины появления сенсорного сигнала на присутствующие катионы цинка.

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке РФФ в рамках проекта № 23-23-00393.

КОМПЛЕКСЫ И КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ ЩЕЛОЧНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С НОВЫМИ ЦЕНТРОСИММЕТРИЧНЫМИ ДИТОПНЫМИ ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ ТИАЗОЛЬНЫХ, ОКСАЗОЛЬНЫХ И ИМИДАЗОЛЬНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Л.И. Силантьева, А.Ф. Рогожин, В.А. Ильичев, М.Н. Бочкарев

ИМХ РАН

Актуальным направлением в современной науке является получение MOF (Metal Organic Framework) с заданными характеристиками и свойствами. Люминесцентные MOF, содержащие ионы лантаноидов находят широкое применение в таких областях как сцинтилляторы, люминесцентные сенсоры, материалы для нелинейной оптики и прочих. MOF на основе лантаноидов являются особенно перспективными объектами, благодаря уникальному сочетанию оптических свойств самих лантаноидов и преимуществ MOF, обеспечивающих возможность влияния структурных факторов на люминесцентные свойства конечного полимера.

В данной работе нами были синтезированы новые соединения на основе оксазольных, тиазольных и имидазольных гетероциклов, имеющие центр инверсии и как минимум два N-H протона (Рис. 1). Эти соединения были использованы в качестве дитопных лигандов для синтеза MOF на основе щелочных и редкоземельных металлов. Было установлено, что в зависимости от типа линкера и растворителя данные линкеры образуют молекулярные комплексы или MOF различной размерности.

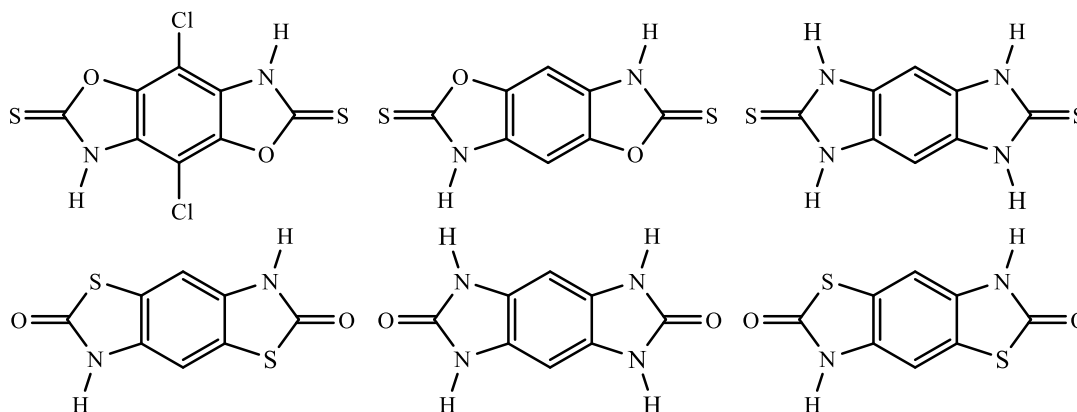


Рис 1. Новые центросимметричные дитопные тиазол-, оксазол- и имидазолсодержащие лиганды.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФ № 20-73-10115

e-mail: blinova.li@iomc.ras.ru

ВЛИЯНИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЯ В ПРОИЗВОДНЫХ β-ЕНАМИНДИОНА НА СТРОЕНИЕ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЗМ

К.С. Смирнова,^а Е.А. Санженакова,^а И.П. Поздняков,^б В.В. Доценко,^в Е.В. Лидер^а

а) *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

б) *Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН,
Новосибирск, Россия*

в) *Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия*

Координационная химия лантанидов(III) остается активно развивающимся направлением науки. В первую очередь эти соединения интересны своими люминесцентными свойствами, которые проявляются в широком диапазоне электромагнитного излучения. Например, эмиссия комплексов самария(III), европия(III) или тербия(III) проявляется в видимой области, тогда как соединения эрбия(III), гольмия(III) или неодима(III) излучают в инфракрасном диапазоне. Поскольку *f-f*-переходы являются запрещенными, то люминесценция координационных соединений происходит по «антенному» механизму, при котором выбранный органический лиганд поглощает свет с последующей передачей энергии иону лантанида, что приводит к интенсивному излучению.

В данной работе в качестве лигандов выбраны 2-[(фениламино)метил]-5,5-диметилциклогексан-1,3-дион (рис. 1) и его метокси-, метил- или хлорзамещенные производные. В литературе указанные органические вещества, имеющие в своем составе енаминоновый фрагмент, известны в качестве прекурсоров в органическом синтезе. В ходе исследования выделены несколько серий координационных соединений РЗМ(III) следующего состава: $[\text{LnL}_2(\text{NO}_3)_3]_n$, $[\text{LnL}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]$ и $[\text{LnL}_3(\text{NO}_3)_3]$. Рентгеноструктурный анализ показал, что выбранные лиганды с заместителями в различных положениях бензольного кольца проявляют монодентатный или бидентатно-мостиковый способ координации, что приводит к формированию разнообразных соединений. Фотолюминесцентные свойства изучены для всех полученных в данной работе комплексов.

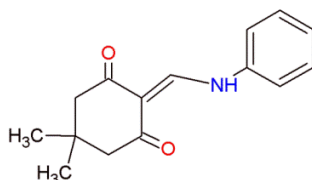


Рис. 1. 2-[(Фениламино)метил]-5,5-диметилциклогексан-1,3-дион.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда и Правительства Новосибирской области РФ, проект № 23-23-10028.

e-mail: smirnova_ksenya96@mail.ru

Синтез УФ-излучающих катодолуминофоров на основе Pr^{3+} и Pb^{2+} и изучение их катодолуминесценции на специальном приборе.

Товстик О.В.,^а Копытов Д.В.,^б Дементьева Е.В.,^в Орехова К.Н.,^в Кошелев Д.С.,^а
Уточникова В.В.^а

^{а)} Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

^{б)} Факультет Машиностроительных технологий МГТУ имени Н.Э. Баумана,
105005, Москва, Россия

^{в)} ФТИ имени А.Ф. Иоффе, 194021, Санкт-Петербург, Россия

Наиболее распространенным инструментом для дезинфекции предметов и помещений являются газоразрядные ртутные лампы. Однако их использование часто небезопасно для людей и окружающей среды. В качестве возможной и безопасной альтернативы активно разрабатываются бактерицидные УФ-лампы с использованием катодолуминесценции на основе неорганических материалов.

Неорганические катодолуминофоры излучают за счёт катионов-активаторов, допированных в матрицу. В данной работе для получения УФ-испускающих соединений в качестве активаторов были выбраны катионы Pr^{3+} и Pb^{2+} , люминесцирующие в диапазоне жесткого (270 нм) и среднего (360 нм) УФ, соответственно. Исходя из требований к матрицам, а именно возможности замещения выбранными активаторами, их эффективного возбуждения и высокой стабильности люминофора под катодными лучами, были выбраны YVO_3 , YPO_4 для Pr^{3+} и BaSi_2O_5 для Pb^{2+} .

Соединения $\text{YVO}_3:\text{Pr}^{3+}(1\%)$, $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}(1\%)$ и $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Pb}^{2+}(0.5, 1, 2, 4\%)$ были получены твердофазным методом спекания гомогенизированных оксидов и соответствующей кислоты, ее соли или оксида кремния, соответственно. Состав и морфологию полученных соединений устанавливали по совокупности методов рентгенофазового анализа, рентгеновской фотоэлектронной и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, а также Оже-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Поскольку было выдвинуто предположение, что в ходе спекания образовывается примесь Pr(VI) , был проведен восстановительный отжиг в атмосфере аргон-водород (0.5-5%). Размер частиц полученных соединений составил 4-10 мкм, что оптимально для эффективного рассеяния энергии электрона при катодном возбуждении.

По результатам измерений в Физико-техническом институте имени А.Ф. Иоффе было показано, что все образцы демонстрируют интенсивную катодолуминесценцию, при этом для $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ интенсивность после восстановительного отжига повышается в два раза. Также были зарегистрированы спектры катодолуминесценции для серии образцов $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Pb}^{2+}$. Исходя из полученных данных, было показано, что наибольшую интенсивность демонстрирует $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Pb}^{2+}$ (4%) при облучении электронным пучком с разгонным напряжением 10 кВ (Рис. 4).

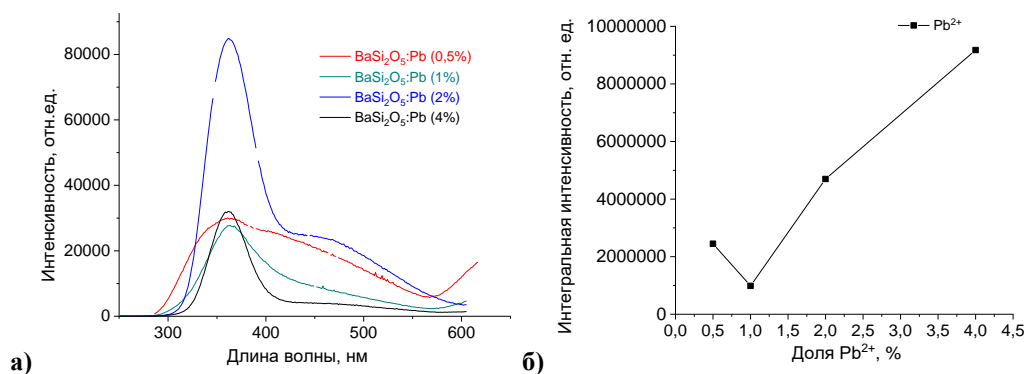


Рис. 4 а) Спектры испускания $BaSi_2O_5:Pb^{2+}$ (0.5, 1, 2 и 4%), б) зависимость интегральной интенсивности катодолуминесценции пика при 350 нм от содержания в образце Pb (%).

Для перехода к тестированию материалов в качестве излучателей катодолуминесцентных ламп была сконструирована специальная установка, состоящая из высоковакуумного откачного поста (2), вакуумной камеры (1), электронно-лучевой пушки (7) и масс-спектрометра (6). На фланце вакуумной камеры установлено измерительное кварцевое окно (10), через которое проводили измерения мощности излучения и измерение спектра (Рис. 5, б).

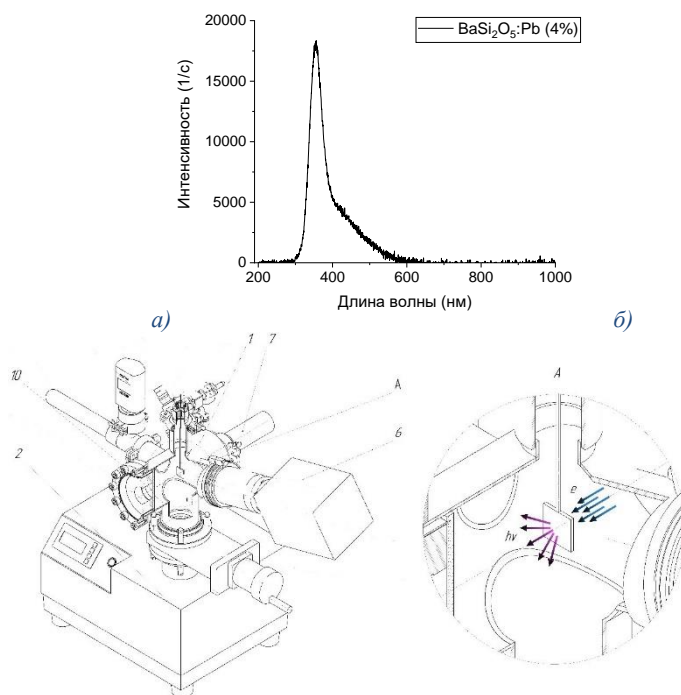


Рис. 5. а) Спектр катодолуминесценции $BaSi_2O_5:Pb$ (4%) при облучении пучком электронов с ускоряющим напряжением 5 кВ, б) Вакуумная установка определения выходных характеристик катодолуминофоров.

По результатам измерения полученных соединений в специальной установке было показано, что наибольшую интенсивность также демонстрирует $BaSi_2O_5:Pb^{2+}$ (4%) при облучении электронным пучком с энергией 5 кэВ (Рис. 5, а).

e-mail: olgato1401@gmail.com

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СМЕШАННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Zr_{1-x}Lu_xB_{12}$ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 30–450 К

О.Н. Хрыкина,^{a,б} Н.Б. Болотина,^{а,б} Н.Ю. Шицевалова^в

а) НИЦ “Курчатовский институт”, 119333 Москва, Россия

б) Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

в) Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, 03680 Киев, Украина

Кристаллы соединений высших боридов $Zr_{1-x}Lu_xB_{12}$ относятся к сильно коррелированным электронным системам с неравновесной сверхпроводимостью и аномальными магнитными характеристиками и проявляют ян-теллеровскую структурную неустойчивость даже при комнатной температуре. Фундаментальные исследования позволят выявить наличие неоднородного распределения электронной плотности в этих кристаллах и показать, как именно структурные особенности влияют на проводящие и магнитные свойства широкого спектра материалов.

В результате проведения серии рентгенодифракционных экспериментов с образцами монокристаллов $Zr_{1-x}Lu_xB_{12}$ ($x = 0, 0.20, 0.46, 0.74, 1$) в температурном диапазоне 30–450 К была получена информация об атомном строении этих твердых растворов. Модель структуры была уточнена в пространственной группе симметрии $Fm\bar{3}m$ и содержала атомы Zr (Lu) в позиции $4a$ (0, 0, 0) и атомы бора в позиции $48i$ (0.5, y , y). Обнаружено, что параметры элементарной ячейки $Zr_{1-x}Lu_xB_{12}$ несколько не соответствуют кубической симметрии решетки, что является результатом кооперативного эффекта Яна–Теллера. В качестве примера на рис. 1 представлены температурные зависимости неусредненных в кубическом классе симметрии периодов кристаллической решетки ZrB_{12} . Такие отклонения были выявлены во всех исследованных образцах $Zr_{1-x}Lu_xB_{12}$, они составляют менее 0.005 Å по линейным и менее 0.03° по угловым параметрам на всем температурном диапазоне, что не требует перехода к менее симметричной структурной модели. Однако даже столь незначительные искажения способны повлиять на локальное распределение электронной плотности в кристаллах и могут быть причиной структурной неустойчивости.

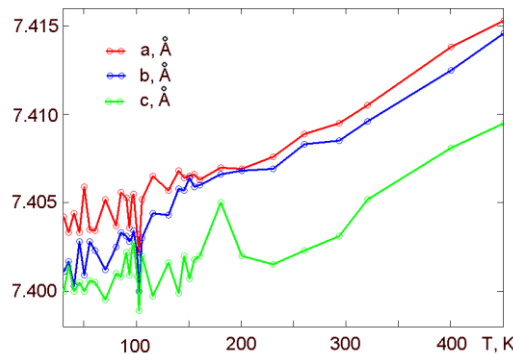


Рис. 1. Периоды кристаллической решетки ZrB_{12} .

Анализ распределения электронной плотности проведен на основе синтезов Фурье и методом максимальной энтропии. Расчеты выполнены по полному набору экспериментальных данных, усредненных в классе -1 . Таким образом, независимая область расчетов составила половину элементарной ячейки, что позволило избежать избыточной симметризации результатов. Анализ сечений трехмерного распределения электронной плотности различными кристаллографическими плоскостями (пример на рис. 2) показал наличие приоритетных направлений в этом распределении (“зарядовых страйпов”) в кристаллах с преобладанием Zr в составе, а в кристаллах с преобладанием Lu – менее выраженных двумерных сетей. Это хорошо соотносится с проявлением большого отрицательного магнетосопротивления вблизи магнитных фазовых переходов, возникающего из-за формирования пространственно неоднородного состояния с электронным фазовым расслоением.

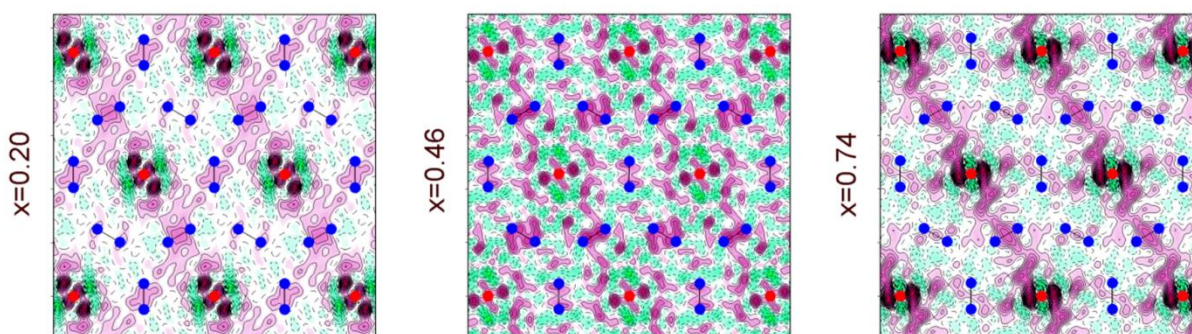


Рис. 2. Разностный синтез Фурье электронной плоскости в плоскости (111) кристаллической решетки $Zr_{1-x}Lu_xB_{12}$ при 70 К. Красным отмечены атомы металла, синим – атомы бора. Области положительных и отрицательных значений выделены розовым и голубым цветом соответственно. Площадь фрагмента $12 \times 12 \text{ \AA}^2$. Шаг изолиний 0.1 \AA^{-3} .

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 22-22-00243.

e-mail: kvarkpower@gmail.com

ГИБРИДНЫЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО ГИДРОКСИДА ИТТРИЯ И ФОСФОРИЛЬНЫХ ПОРФИРИНОВ

Е.Д. Шейченко,^{а,б} А.Д. Япрынецев,^а М.В. Волостных^в

а) *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, 119991 Москва,
Ленинский пр-т,*

б) *Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,
101000, Москва, ул. Мясницкая, 20*

в) *Институт физической химии и электрохимии им. Фрумкин, 119071 Москва,
Ленинский пр-т*

Слоистые гидроксиды РЗЭ (СГ РЗЭ) — новый класс слоистых неорганических анионообменных материалов, значительный интерес к которым связан с возможностью сочетания люминесцентных, магнитных и каталитических свойств лантанидов и интеркалированных анионов для создания многофункциональных материалов на основе данных соединений. Перспективным классом для интеркаляции в СГ РЗЭ являются водорастворимые порфирины. Гибридные органо-неорганические материалы, полученные комбинацией порфириновых макрогетероциклов с разными неорганическими матрицами, в том числе слоистыми, имеют высокий потенциал применения в различных областях науки, техники и медицины, например, в солнечной энергетике, биокатализе, фотодинамической терапии (ФДТ), биовизуализации, хемосенсорике и др.

Ранее в СГ РЗЭ были интеркалированы водорастворимые анионные порфирины, содержащих $-\text{SO}_3^-$ функциональную терминальную группу, что привело к повышению термической стабильности интеркалированных соединений, изменению их фотоактивных и ферментоподобных свойств. Существует проблема вымывания порфирина из гибридных материалов, одним из способов решения которой является использование порфиринов, содержащих якорные группы (например, форсфорильные). Целью данной работы стало получение новых гибридных материалов на основе тетразамещенных [(гидроксоэтоксифосфорил)фенил]порфиринов и их металлококомплексов со слоистым гидроксидом иттрия.

Впервые исследовано взаимодействие порфиринил(моноэфир)фосфонатов со слоистым гидроксидом иттрия. Показано, что смена функционального заместителя в порфириновом макроцикле с $-\text{SO}_3^-$ на $-\text{P}(\text{O})(\text{OEt})\text{O}^-$ приводит к изменению типа связывания молекул фотосенсибилизатора со матрицей гидроксида иттрия. Продемонстрировано, что полученные гибридные материалы способны сорбировать катионный краситель метиленовый синий из водных растворов. Полученный результат открывает перспективу применения новых композитов в качестве сорбентов для удаления органических загрязнителей из воды.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН

e-mail: kseterina@yandex.ru

Новые бис(дикарболлид)ные комплексы тербия: синтез и свойства

К.Э. Эрдели,^{а,б} Д.А. Бардонов,^{а,в} Л.Н. Пунтус,^{в,г} К.А. Лысенко,^д И.Б. Сиваев,^{а,б} Д.М. Ройтерштейн^{а,в}

а) Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,
Москва, Россия

б) Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия

в) Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, Россия

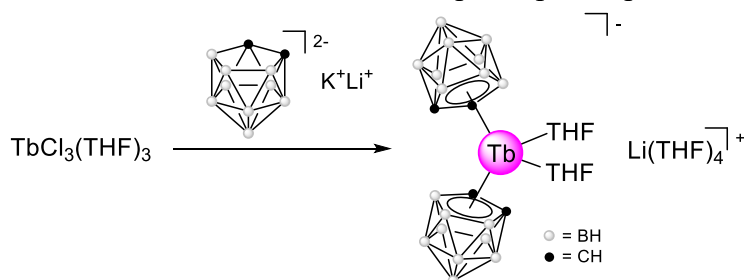
г) Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Фрязино, Россия

д) Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова

Несмотря на то, что синтез первых дикарболлидных комплексов лантанидов был описан более 40 лет назад, они гораздо менее изучены по сравнению с дикарболлидными комплексами d-металлов и циклопентадиенильными лантанид-органическими соединениями из-за их высокой чувствительности к воздуху и влаге.

Большинство ионов лантанидов способны к люминесценции, однако интенсивность этой люминесценции невелика, поскольку 4f-4f переходы запрещены по симметрии. Для сенсбилизации люминесценции лантанидов часто используется не прямое возбуждение через σ-связанные органические хромофоры (эффект "антенны"). Недавно наша группа предложила использовать полифенилциклопентадиенильные лиганды в качестве π-связанных "антенн"-лигандов.

В данной работе мы решили расширить круг лигандов π-антенн, используя дикарболлид-дианионы. Данный вид лигандов показался нам интересным за счет изолябельности с циклопентадиенил-анионом и трёхмерной ароматичности.



Целью данной работы стало изучение возможности использования дикарболлид-дианиона в качестве лиганда-антенны для сенсбилизации люминесценции ионов лантанидов.

Был синтезирован новый бис(дикарболлидный) комплекс тербия $[\text{Li}(\text{THF})_4][(\text{3,3}'\text{-(THF)}_2\text{-3,3}'\text{-Tb}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2)]$, строение комплекса установлено методом РСА. Полученный комплекс продемонстрировал яркую люминесценцию с квантовым выходом ~50% при относительно коротких временах жизни $^5\text{D}_4$ уровня иона тербия (0.45 мсек).

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №22-13-00312)

e-mail: erd.cyrill@gmail.com

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЦЕОЛИТА ЦВН РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ МЕТАНОЛА

Т.А. Бабаева, С.Э. Мамедов, Н.Ф. Ахмедова, Э.И. Ахмедов

Бакинский Государственный Университет

Одним из перспективных направлений в области цеолитного катализа является разработка селективных катализаторов для превращения метанола в олефиновые C_2-C_4 и ароматические углеводороды. Высококремнезёмный цеолит ЦВН, не содержащий оксида натрия, благодаря наличию взаимосвязанной системы каналов размером $0,51 \times 0,53$, почти соответствующему размеру основных продуктов (бензол, толуол, п-ксилол) после соответствующей модификации может быть перспективным катализатором для получения легких и ароматических углеводородов

В связи с этим целью настоящей работы явилось изучение влияния природы и концентрации редкоземельных металлов (РЗМ) на физико-химические и каталитические свойства цеолита ЦВН в процессе получения олефинов C_2-C_4 и п-ксилола из метанола.

Катализаторы готовили методом пропитки цеолита ЦВН с модулем 40, производства «Нижегородские сорбенты» растворами нитрата церия, празеодима и иттербия. Содержание РЗМ в катализаторе составляло 1,0-5,0 мас. %.

Каталитические опыты проводили в проточной установке с кварцевым реактором с загрузкой 2,0г катализатора при температуре $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, объёмной скорости подачи метанола, равной $2,0\text{ ч}^{-1}$ в присутствии азота.

Показано, что введение редкоземельных металлов (Ce, Pr, Yb) в количестве 1,0 мас. % в состав цеолита ЦВН заметно влияет на распределение продуктов превращения метанола. В результате модифицирования происходит возрастание выхода олефинов (с 8,1 до 12,7 мас. %), изоалканов и циклоалканов C_{4-5} (с 9,9 до 12,1 мас. %), ксилолов (с 18,4 до 20,9 мас. %) и снижения тяжёлых ароматических углеводородов C_{9+} (с 9,8 до 7,1 мас. %). Наиболее высокую активность проявляет катализатор, модифицированный церием.

Установлено, что с увеличением концентрации церия в составе ЦВН до 3,0 мас. % способствует возрастанию выхода олефинов до 24,8 % и ксилолов до 23,1 мас. %. При этом селективность по ксилолу возрастает с 33,8% до 66,7%. Дальнейшее увеличение содержания церия в катализаторе (до 5,0 мас. %) приводит к росту выхода олефинов C_2-C_4 до 34,1%, но при этом наблюдается снижение выхода ксилолов (до 20,4 мас. %). Однако при этом в ксилольной фракции содержание п-ксилола достигает до 80,2%.

Установлено, что возрастание выхода олефинов C_2-C_4 и селективности по п-ксилолу при увеличении концентрации церия в катализаторе связано с уменьшением силы и концентрации брэнстедовских кислотных центров, образованием более сильных льюисовских кислотных центров и сужением каналов цеолита в результате химического модифицирования.

e-mail: n_akhmed@mail.ru

Ди-трийодид двухвалентного европия $\text{Eu}^{2+}[\text{I}_3^-]_2$ - первый пример соединения трийодид аниона с не одновалентным катионом

Р.Г. Булгаков,^a Д.И. Галимов,^b С.М. Якупова,^b К.С. Василюк^b

a) Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, г. Уфа

b) Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, г. Уфа

В данной работе впервые на примере иона Eu^{2+} обнаружена способность двухвалентных катионов металлов образовывать соединение с трийодид анионом.

Трийодид анион (I_3^-) представляет собой почти линейную Льюисовскую структуру, в котором три атома йода образуют цепочку I-I-I. Обычно трийодид анион образуется при взаимодействии иодид аниона (I^-) с молекулярным йодом (I_2). К настоящему времени известно уже около 500 соединений трийодидов с очень большим разнообразием катионов, например, такие как $\text{Tl}^+[\text{I}_3^-]$, $[\text{NH}_4]^+[\text{I}_3^-]$, $\text{Cs}^+[\text{I}_3^-]$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]^+[\text{I}_3^-]$ и др. Несмотря на большое разнообразие типов катионов, все они имеют только один заряд, а именно +1. Таким образом, на сегодняшний день известны только трийодиды одновалентных катионов. При этом в литературе отсутствуют какие-либо обсуждения причин строго одновалентной природы катионов, связанных ионной связью с трийодид анионом. Мы неожиданно обнаружили, что раствор коммерческого образца EuI_2 в ТГФ не обладает ФЛ, а спектр его поглощения вместо характерных полос иона Eu^{2+} при 263 и 356 нм содержит сильные полосы при 294 и 366 нм. После сравнения этих сильных полос со спектрами поглощения эталонных растворов иона иодида, молекулярного йода и трийодид аниона полосы при 294 и 366 нм были отнесены к трийодид аниону. Аналогичные полосы поглощения обнаружены также при синтезе EuI_2 по реакции металлического Eu с молекулярным йодом в ТГФ. Отсутствие полосы поглощения Eu^{2+} в растворе EuI_2 в ТГФ связано с подавлением ее гораздо более сильными полосами трийодид аниона. Отсутствие ФЛ EuI_2 вызвано тушением эмиттера Eu^{2+*} путем переноса электрона на трийодид анион. После добавления в раствор EuI_2 в ТГФ таких сильных восстановителей как $^1\text{Bu}_2\text{AlH}$ или металлический Eu трийодид восстанавливается до йодида. При этом вместо полос трийодида при 294 и 366 нм появляются полосы поглощения Eu^{2+} при 263 и 356 нм, а также широкий максимум в спектре ФЛ при 448 или 429 нм для $^1\text{Bu}_2\text{AlH}$ и Eu, соответственно. Учитывая приведенные выше экспериментальные результаты и отсутствие в растворе EuI_2 в ТГФ других катионов кроме Eu^{2+} наиболее вероятно, что трийодид анион находится в растворе в виде ранее не известного ди-трийодида европия(II), соответствующего молекулярной формуле $\text{Eu}^{2+}[\text{I}_3^-]_2$.

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Института физики молекул и кристаллов и Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации. (№ гос. регистрации FMRS-2022-0077)

e-mail: profbulgakov@yandex.ru

БИМОДАЛЬНЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СРЕДЫ НА ОСНОВЕ РЗМ И С-ТОЧЕК

А.И. Галеева, А.Э. Заворотько, А.С. Крупин, Ю.Г. Галяметдинов

*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань,
Россия*

Углеродные точки (С-точки) — это новый класс наноматериалов на основе углерода размером менее 10 нм, обладающих перспективными фотолюминесцентными свойствами, простым синтезом, сравнительно легкой функционализацией, низкой токсичностью и хорошей биосовместимостью. В свою очередь, соединения лантаноидов(III) становятся жизненно важными для многих видов передовых оптических материалов и технологий, благодаря широкому диапазону спектров излучения, охватывающих ультрафиолетовый (УФ), видимый и ближний инфракрасный (БИК) диапазоны, большим временам жизни и узким линиям люминесценции. Объединение С - точек и соединений лантаноидов(III) позволяет получить функциональные материалы с перспективными люминесцентными свойствами. При получении наноматериалов используются процессы «мягкого» темплатного синтеза, построенного на основе гибких (полимерные гели, ПАВы) молекулярных блоков - темплатов (матриц). Самоорганизующиеся лиотропные жидкокристаллические (ЛЖК) получили наибольшее распространение благодаря относительной простоте создания, широкой возможности дизайна надмолекулярной архитектуры и простоты контроля геометрии и размера.

В данной работе изучена возможность создания новых многофункциональных гибридных сред, содержащих ионы редкоземельных элементов ($\text{Ln}^{\text{III}}=\text{La}, \text{Eu}$), синие С-точки (bCD), обладающие наноразмерной структурой и возможностью регулирования люминесцентных свойств для потенциального использования их в биомедицине.

Синтезированы ЛЖК системы на основе цвиттер - ионного ПАВ – N,N-диметилдодecilаминоксида (C_{12}DMAO), гидратов нитратов лантаноидов ($\text{Ln}(\text{III})=\text{La}, \text{Eu}$) и С-точек (bCD), синтезированных ранее в нашей группе, в водно-деканольных средах. Методом поляризационной оптической микроскопии исследованы мезогенные свойства систем, проведена идентификация мезофаз и осуществлен контроль гомогенности образцов. Найдены концентрационные и температурные границы формирования многокомпонентных лиомезофаз: $\text{C}_{12}\text{DMAO}/(\text{H}_2\text{O}+\text{bCD}(1 \text{ г/л}))/\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$ (45%/50%/5% масс.), $\text{C}_{12}\text{DMAO}:\text{La}(\text{NO}_3)\cdot 6\text{H}_2\text{O}/(\text{H}_2\text{O}+\text{bCD}(1 \text{ г/л}))/\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$ (45%/50%/5% масс., ПАВ:La(III) 3:1 моль) $\text{C}_{12}\text{DMAO}:\text{Eu}(\text{NO}_3)\cdot 6\text{H}_2\text{O}/(\text{H}_2\text{O}+\text{bCD}(1 \text{ г/л}))/\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$ (45%/50%/5% масс., ПАВ:La(III) 3:1 моль). Для исследованных систем проявляется текстура, характерная для ламеллярной мезофазы. При ведении С-точек наблюдается сохранение стабильности лиомезофазы.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-73-10091.

e-mail: galeeva-alija@mail.ru

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-ОПТИЧЕСКИХ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТНЫХ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ИТТРИЯ В ПРИСУТСТВИИ МЕДИ

М.А. Гирсова, Г.Ф. Головина, Л.Н. Куриленко, И.Н. Анфимова, Т.В. Антропова

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

Композиционные материалы и стекла, активированные ионами иттрия в присутствии меди, представляют интерес в связи с возможностью их применения в сенсорных приложениях, в дисплейных технологиях.

В данной работе синтезированы медьсодержащие композиционные материалы (КМ) на основе матриц из пористых стекол (ПС), активированных ионами иттрия, (в форме прямоугольных плоскопараллельных пластин размером $15-10 \times 15 \times 1.5 \text{ мм}^3$) и исследованы их спектрально-оптические и люминесцентные свойства. Использовали ПС-матрицы (средний диаметр пор в диапазоне 3–5 нм, пористость ~ 30%) состава по анализу, мас. %: 0.30 Na₂O, 3.14 B₂O₃, 0.11 Al₂O₃, 96.45 SiO₂, полученные из двухфазного стекла 8В-НТ. Для получения КМ образцы ПС-8В-НТ пропитывали в водно-солевых растворах гексагидрата нитрата иттрия в присутствии тригидрата нитрата меди (при разном массовом соотношении нитратов в растворах) при комнатной температуре с последующей сушкой при 50 °С, а затем тепловой обработкой в воздушной атмосфере при 650–870 °С. Исследования КМ методом ближней ИК спектроскопии выполнены с помощью спектрофотометра ФСМ-2211 («ИНФРАСПЕК», Россия) со спектральным разрешением 2 см⁻¹. Исследования КМ методом оптической спектроскопии проведены на спектрофотометре СФ-2000 (наименьший спектральный разрешаемый интервал 1 нм). Исследованы спектральные зависимости оптической плотности КМ в спектральном диапазоне 250–1100 нм. Исследования КМ методом люминесцентной спектроскопии были выполнены с помощью спектрофлуориметра RF 6000, SHIMADZU Corp. (источник возбуждения – ксеноновая лампа 150 Вт). Исследования КМ указанными методами проводили при комнатной температуре.

У синтезированных КМ обнаружены полосы поглощения, связанные с Cu²⁺ ионами. Установлено, что КМ в зависимости от их состава обладают УФ, синезеленой, красной и инфракрасной люминесценцией, обусловленной присутствием различных активных центров, в том числе Cu⁺ ионов, радикалов Y=O, F центров в Y₂O₃, молекулярных ионов O₃⁻², ассоциированных с катионными вакансиями Y³⁺, а также благодаря наличию различных кремниевых дефектных центров и кислородных вакансий.

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН (Государственная регистрация № 1021050501068-5-1.4.3 (проект FFEM-2022-0004)).

e-mail: girsovama@yandex.ru

СИНТЕЗ И ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДА ВИСМУТА, ЗАМЕЩЕННОГО ЭРБИЕМ

Э.Р. Елбаев, Н.И. Мацкевич, С.А. Лукьянова

Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

Стремительное развитие современных технологий подталкивает человечество на создание новых материалов, которые призваны заменить менее эффективные аналоги. Оксид висмута, замещенный эрбием, является перспективным материалом для экологически чистых технологий. Изучение его свойств, таких как ионная проводимость и стандартная энтальпия образования, позволит создавать кислородные керамические генераторы, которые будут экономически более выгодными, стабильными в работе и с длительным сроком службы.

В данной работе получено новое соединение на основе оксида висмута (III) и оксида эрбия (III) состава $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$, а также выполнено его термодинамическое исследование. Соединение $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$ было получено методом твердофазного синтеза из Bi_2O_3 и Er_2O_3 . Для синтеза использовались планетарная мельница, гидравлический пресс и печь. Соединение было идентифицировано методами рентгенофазового и химического анализов. Результаты анализов показали, что соединение представляет собой индивидуальную фазу, пространственная группа $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (Рис. 1). Определение термодинамических свойств соединения $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$ проводилось с использованием метода калориметрии растворения. Была получена величина энтальпии растворения $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$ в 2 М соляной кислоте при температуре 298.15 К. На основании полученной величины рассчитана стандартная энтальпия образования и энтальпия решетки.

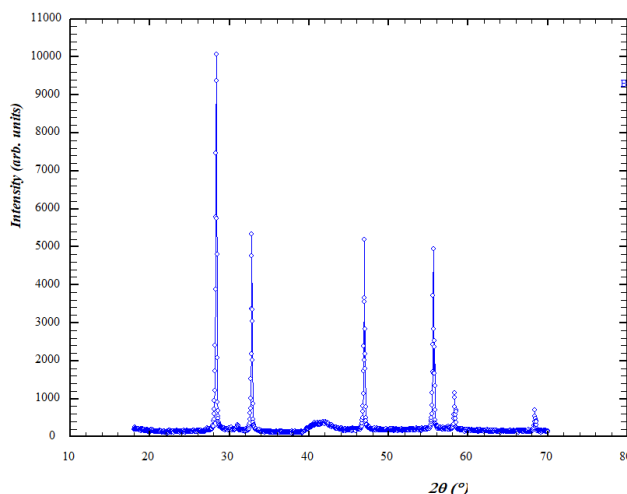


Рис. 1. Дифрактограмма образца

Благодарности: Настоящая работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект 121031700314-5).

e-mail: erikelv76@gmail.com

ПАРАМЕТРЫ ИНТЕНСИВНОСТИ ДЖАДДА-ОФЕЛЬТА ДЛЯ СЕРИИ ДИМЕРНЫХ КАРБОКСИЛАТОВ ЕВРОПИЯ

К.П. Журавлев, В.Д. Савченко, В.И. Царюк

*Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, г. Фрязино
Московской обл., 141190, Россия*

В последние годы резко вырос интерес химиков к расчётам параметров Джадда-Офельта Ω_λ , описывающих интенсивности f-f переходов в спектрах соединений лантанидов и, прежде всего, соединений европия [1]. Анализ параметров Ω_λ и сопутствующих спектроскопических характеристик позволяет оценивать заряды, поляризуемость атомов ближайшего окружения иона Ln^{3+} , ковалентность связей «лиганд - металл», асимметрию кристаллического поля. Расчёты показывают, что из двух основных механизмов, отвечающих за интенсивность f-f переходов соединений лантанидов (вынужденный электрический дипольный механизм (FED) и механизм динамической связи (ДС)), анализ влияния второго является особенно важным.

Известно несколько программ для вычисления параметров интенсивностей Ω_λ , скоростей внутримолекулярной передачи энергии возбуждения и других характеристик соединений лантанидов [2]. Широко используемой при исследовании координационных соединений является программа LUMPAC, состоящая из нескольких модулей [3]. Наиболее востребован модуль, позволяющий вычислять кроме параметров Ω_λ скорости излучательных A_{rad} и безызлучательных A_{nrad} процессов и квантовую эффективность люминесценции η . В случае иона Eu^{3+} три параметра Ω_2 , Ω_4 и Ω_6 описывают интенсивность электродипольных переходов ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$, ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_4$ и ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_6$, соответственно. Для проведения расчётов Ω_2 и Ω_4 достаточно спектра люминесценции Eu^{3+} и времени жизни τ излучательного состояния ${}^5\text{D}_0$ («экспериментальный» расчёт). Использование данных о кристаллической структуре соединения позволяет определять Ω_6 , получать характеристики ближайшего окружения иона Ln^{3+} и оценивать вклад механизма динамической связи («теоретический» расчёт).

Связь величин рассчитанных спектроскопических характеристик с особенностями строения соединений удобно изучать на примере серии родственных соединений, например карбоксилатов европия, с одинаковым строением ближайшего окружения иона Eu^{3+} , но различной степенью его искажений. Варьирование лигандов позволяет регулировать искажения, в частности, за счёт стерического эффекта и анализировать влияние величины искажений на спектры люминесценции, интенсивность f-f переходов, время жизни ${}^5\text{D}_0$ состояния иона Eu^{3+} и процессы возбуждения люминесценции [4].

Исследована серия 15 димерных карбоксилатов состава $[\text{Eu}_2(\text{RCOO})_6\text{L}_2]$ с известными кристаллическими структурами и К.Ч. (Eu) = 9, где RCOO^- - 1-нафтилкарбоксилат, метоксибензоаты, бензоат, 2-фуранкарбоксилат, триметилацетат, фенилацетат, феноксиацетат, капронат, 3-нитропропионат, ацетат, пропионат, L - 1,10-фенантролин (Phen) (или 2,2'-бипиридин (Bpy)). Степень искажений ближайшего окружения иона Eu^{3+} постепенно уменьшается в сформированном ряду соединений.

Основное искажение координационного полиэдра (трёхшапочной тригональной призмы) $\Delta r(\text{Eu-O})$, относящееся к разнице между наиболее длинным и коротким расстояниями Eu-O, уменьшается с 0.7 до 0.2 Å. Это обусловлено значительным упрочнением одной из связей Eu-O с мостиково-циклической COO^- группой, зависящим от типа и размера аниона RCOO^- .

Проанализированы «экспериментальные» и «теоретические» параметры Ω_λ , скорости излучательных A_{rad} и безызлучательных A_{nrad} процессов и квантовая эффективность люминесценции η при 77 К, вычисленные в рамках программы LUMPAC. Прослеживается корреляция между поведением $\Delta r(\text{Eu-O})$ и поведением величин Ω_2 , A_{rad} и относительной интенсивности сверхчувствительного перехода ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_2/{}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_1$ в рассматриваемом ряду соединений европия. Наблюдается уменьшение Ω_2 с 10-12.7 (10^{-20} см^2) для ароматических карбоксилатов до 5.8-6.5 (10^{-20} см^2) для алифатических. Более высокие значения Ω_2 в первых объясняются более высокополяризованным асимметричным окружением иона Eu^{3+} и более высокой ковалентностью связей Eu-лиганд, обусловленными сильной делокализацией электронной плотности на атомах кислорода мостиково-циклических COO^- групп.

Квантовая эффективность люминесценции η для всех исследованных соединений европия является достаточно высокой и варьируется от 51% для ацетата до 72% для 2-метоксибензоата. Величина η определяется разным соотношением вкладов скоростей A_{rad} и A_{nrad} в разных соединениях, причём в исследуемых карбоксилатах скорость A_{nrad} зависит от единственного безызлучательного процесса: многофононной релаксации. При одинаковых A_{rad} величина η является более высокой в соединениях с пониженной скоростью A_{nrad} . В частности, в бензоате и 2-метоксибензоате европия с Phen $A_{\text{rad}} = \sim 476 \text{ с}^{-1}$, $A_{\text{nrad}} = 294$ и 180 с^{-1} , $\eta = 61.7$ и 72.6% , соответственно. В случае соединений с одинаковыми A_{nrad} более высокую величину η имеют соединения с повышенной скоростью излучательных процессов A_{rad} , т.е. с большими искажениями ближайшего окружения иона Eu^{3+} . В частности, в 2-фуранкарбоксилате и 3-нитропропионате $A_{\text{nrad}} = \sim 237 \text{ с}^{-1}$, $A_{\text{rad}} = 495$ и 345 с^{-1} , $\eta = 68$ и 59% , соответственно.

Вычисление и анализ параметров Джадда-Офельта могут быть полезными при разработке новых люминесцентных материалов на основе соединений лантанидов, например, при прогнозировании термометрических характеристик и цветовых координат люминофоров.

[1] A. Ćirić, Ł. Marciniak, M.D. Dramićanin, *Scientific Reports*, **2022**, 12, 563.

[2] R.T. Moura Jr., A.N.C. Neto, E.C. Aguiar et al., *Opt. Mater.: X*, **2021**, 11, 100080.

[3] J.D.L. Dutra, T.D. Bispo, R.O. Freire, *J. Comput. Chem.* **2014**, 35, 772.

[4] V.I. Tsaryuk, K.P. Zhuravlev, A.V. Vologzhanina, V.A. Kudryashova, V.F. Zolin, *J. Photochem. Photobiolog. A: Chem.*, **2010**, 211, 7.

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН.

e-mail: va8dim@mail.ru, kpz225@mail.ru

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

И.В. Загайнов

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

Диоксид церия и материалы на его основе широко используются в самых разных областях деятельности: микро- и наноэлектронике, оптических, защитных антикоррозионных покрытиях, твердооксидных топливных элементах, биомедицинских продуктах, сенсорных устройствах, керамике, полировальных составах, абразивах и т.д. Наибольший интерес представляет использование таких систем в качестве катализаторов и их носителей для различных процессов: окисления CO, углеводородов, сажи и летучих органических соединений; PROX-процесс; производство синтез-газа; дегидрирование спиртов; синтез Фишера-Тропша; окислительная деструкция органических соединений; каталитическая нейтрализация автомобильных выбросов. Все это возможно благодаря уникальным физическим и химическим свойствам: легкий окислительно-восстановительный переход $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, способность аккумулировать кислород (OSC) и термохимическая устойчивость [Appl. Catal. B 236 (2018) 171-175].

В настоящей работе методом соосаждения получена серия оксидов $\text{M}_{0.01}\text{Ce}_{0.99}\text{O}_2$ и исследована корреляция между физико-химическими свойствами и каталитическими характеристиками для модельной реакции окисления CO. Допанты находятся на поверхности или в решетке диоксида церия, давая больше активных центров катализатора, что улучшает активность катализатора; также такое введение увеличивает количество активного кислорода на поверхности катализатора, улучшает подвижность кислорода и, таким образом, также повышает активность [Ceram. Int. 47 (2021) 22201-22208]. Показано, что ионы на поверхности катализатора могут формировать синергетический эффект $\text{M}^{\delta+}-\text{Ce}^{4+}$ за счет легкого электронного обмена, причем окислительно-восстановительный цикл является ключевым фактором. Наиболее эффективным средством улучшения характеристик катализатора является увеличение количества активных центров в приповерхностном слое посредством направленного допирования. Наиболее активными катализаторами оказались системы при легировании переходными металлами Cu, Mn и Co, и несколько уступающие Ni и Sn, в свою очередь введение редкоземельных элементов не приводит к столь значительному эффекту, как и другие элементы, а низкая активность катализатора, допированного Fe, по-видимому, связана с образованием на поверхности устойчивых карбонатных групп в окислительном процессе [Mol. Catal. 517 (2022) 112016]. Металл-допант, имеющий многовалентные степени окисления, позволяющие катализатору легко отдавать решеточный кислород, вступает в реакцию с адсорбированными молекулами CO, а каталитическая поверхность впоследствии повторно окисляется кислородом газовой фазы – такая структура оптимальна.

e-mail: igorscience@gmail.com

ХЕЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ С БИОАКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ

А.Т. Иванова,^a Н.М. Селиванова,^a В.Э. Семенов^b

a) Казанский национальный исследовательский технологический университет

b) Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН

Комплексы лантаноидов активно используются в молекулярном распознавании, иммунном анализе, ткане-специфической визуализации и обнаружении одиночных молекул в живых клетках. При использовании комплексов лантаноидов в качестве биомаркеров и биосенсоров предъявляется ряд требований к физико-химическим свойствам комплексов, включая высокие оптические характеристики, низкую токсичность, биорелевантность, растворимость в водной среде. Несмотря на уникальные оптические свойства, основным ограничением их применения в биосистемах является их токсичность и низкая растворимость. Снижение токсичности может достигаться использованием определенных биоактивных лигандов. На сегодняшний день 1,2,3-триазолы и их производные занимают важную нишу среди гетероциклических соединений. Повышенный интерес к этим соединениям обусловлен с одной стороны их применением в качестве лигандов для синтеза новых соединений, с другой стороны ввиду их разносторонней биологической и терапевтической активности. Комплексы металлов с замещенными триазиолами обладают широким спектром биологических свойств, в том числе решая проблему клинической резистентности. Сочетание биологической активности замещенных 1,2,3-триазолов и комплексов Ln(III) позволит создать новые полифункциональные соединения перспективные для биомедицины.

В работе синтезированы новые гетеролигандные комплексы лантаноидов Tb(III) и Eu(III) с замещенным 1,2,3-триазолом: бис-1,3-(4-метилкарбоксил-1,2,3-триазол-1-ил)ксилилен (TR), β -дикетон: ацетилацетона (AcAc), теноилтрифторацетона (TTA), обладающие эмиссией в видимой области спектра. Структура комплексов подтверждалась данными ИК-спектроскопии. Сдвиги характеристических полос поглощения в области валентных ($1520\text{--}1273\text{ см}^{-1}$) и валентно-деформационных ($1170\text{--}962\text{ см}^{-1}$) колебаний триазольного кольца указывают на участие цикла в образовании координационной связи с ионом Tb(III). Исследование оптических свойств показало, что комплекс $[\text{Tb}(\text{AcAc})_2(\text{TR})]$ обладает улучшенными люминесцентными характеристиками. Эффективность люминесценции комплекса на 13% выше, чем у монолигандного комплекса $\text{Tb}(\text{AcAc})_3$.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-00187, <https://rscf.ru/project/24-23-00187/>

e-mail: natsel@mail.ru

Особенности получения YbF_2 методом механосинтеза

Н. А. Ивановская, Д. Н. Каримов

НИЦ «Курчатовский институт»

Получение современных полифункциональных материалов на основе редкоземельных элементов (РЗЭ) приводит к изучению новых методов синтеза. Известно, что взаимодействие соединений, осуществляемое путем механической обработки исходных материалов, так называемый механосинтез, является эффективным методом получения метастабильных соединений наноразмерного качества. Фториды редкоземельных элементов в наноразмерном состоянии перспективны для создания различных люминесцентных материалов, катализаторов, биомедицинских приложений [1, 2, 3].

Дифторид иттербия, кристаллизующийся в структурном типе флюорита (пр. гр. Fm-3m), традиционно получают восстановлением соответствующего трифторида, используя в качестве восстановителей водород или металлический РЗЭ при высоких температурах. В данной работе впервые синтезированы нестехиометрические наноразмерные фазы YbF_{2+x} при комнатной температуре механохимической активацией и попытались решить проблему кислородного загрязнения полученного материала.

Синтез проводился в планетарно-шаровой мельнице Retsch PM-200 с использованием коммерческого реактива порошкообразного YbF_3 (99.99%, ЛАНХИТ), проплавленного во фторирующей атмосфере (CF_4), и металлического дистиллированного Yb (99.9%, Химкрафт) согласно теоретической реакции $2\text{RF}_3 + \text{R} = 3\text{RF}_2$. Процесс проводился при частоте вращения 600 об/мин и времени активации 1-7 часов. Прохождение химической реакции характеризовалось изменением окраски полученного порошка (оливковый окрас).

Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов синтеза выполнялся на порошковом рентгеновском дифрактометре MiniFlex-600 (Rigaku, Япония) на излучении $\text{CuK}\alpha$ в диапазоне углов дифракции $2\theta = 10-120^\circ$. Идентификацию фаз осуществляли с помощью электронной базы данных ICDD PDF-2 (2014). Для расчета параметров элементарной ячейки фаз использовался пакет программ JANA2006, позволяющий проводить полнопрофильный анализ порошковых дифрактограмм методом Le Bail для известных структур. По результатам дифракции электронов и рентгеновского микроанализа показано, что изученные образцы являются многофазными и состоят из смеси YbF_{2+x} ($a = 5.5816 \pm 0.0005$) и YbO (пр.гр Fm-3m, $a = 4.877 \text{ \AA}$), причем при высокотемпературном синтезе в ампуле наблюдается образование небольшого количества оксида Yb_2O_3 [3, 4]. Оксидная фаза чаще образуется на поверхности частиц с размерами до 60 нм (по результатам ПЭМ). Образование кислородсодержащей фазы связано с нестабильностью соединения YbF_{2+x} и его окислением на воздухе, также обусловлена продолжительностью механического помола (так увеличение времени помола на 2 часа приводит к возрастанию содержания примеси примерно на 1.2%), стехиометрии состава загрузки и атмосферой помола. Синтез проводился в различных

атмосферах; аргона, азота, с добавлением фторагентов. Наименьшее количество оксидной фазы образовалась, а это порядка 7%, при проведении реакции в течение 1 часа при массовом соотношении реакционной массы и рабочих тел соответственно 1:18, диаметров шаров 10 мм в атмосфере просушенного аргона при добавлении около 1% фторагента (тефлона) и энергии помола 7кДж.

Литература

1. Кузнецов С.В., Осико В.В., Ткаченко Е.А., Федоров П.П. Неорганические нанофториды и нанокompозиты на их основе. // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 12. С 1193-1211.
2. Functionalized inorganic fluoride: Synthesis, characterization and properties of nanostructured solids. Ed. Tressaud, 2010, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK. 591 p.
3. Karimov D.N., Buchinskaya I.I., Ivanova A.G., Arkharova N.A. and all. Ytterbium difluoride YbF₂: preparation, structure, properties // JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH. 2022. V. 582. P.126521
4. Шевченко В.Г., Кононенко В.И., Чупова И.Н., Латош И.Н., Лукин Н.В. Исследование кинетики окисления порошкообразного иттербия при нагреве на воздухе. // Металлы. 2003. №6. С 8-12.

e-mail: nivanovskaya007@gmail.com

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В МОРСКИХ МЕЗОЗОЙСКИХ ООИДОВЫХ ЖЕЛЕЗНЯКАХ: МИНЕРАЛЬНЫЕ ФОРМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ОСВОЕНИЯ

Н.А. Калинина, П.Н. Максимов, М.А. Рудмин

НИ ТПУ, Томск

Редкоземельные элементы оказывают существенное влияние на современную промышленность, играя важную роль в производстве инновационных и высокотехнологичных товаров. Высокий спрос на эти ценные ресурсы определяет необходимость в расширении сырьевой базы и поиска новых генетических типов месторождений редких земель. В качестве одного из новых перспективных источников редких земель можно рассматривать месторождения ооидовых железных руд. Ооидовые железняки – это осадочные породы, содержащие более 5% ооидов и более 15% валового железа [1]. Данный тип руд, характеризуется повышенными концентрациями редких земель и может быть рассмотрен как комплексное месторождение [2]. Такой подход позволит повысить инвестиционную привлекательность осадочных руд, а также будет способствовать их более рациональной разработке. Целью данной работы является оценка перспектив освоения месторождений ооидовых железняков в качестве источника редких земель.

В качестве объектов исследования рассмотрены морские мезозойские ооидовые железняки: Аятские (Тургайский прогиб, Казахстан [3]), Бакчарские (Западно-Сибирский бассейн, Россия [4]), и руды северо-западного Кавказа (Лабино-Малкинская зона, Хусы-Кардоник). Изучаемые ооидовые железняки характеризуются повышенными концентрациями редких земель: Аятский – 116 г/т, Бакчарский – 286 г/т, Хусы-Кардоникские – 238 г/т. Несмотря на то что рассмотренные железняки формировались в разное время, имеют разный состав и отличаются основными минералами железа, всех их объединяется наличие фосфата легких редкоземельных элементов (ЛРЗЭ). Состав фосфата характеризуются трендом $\text{Ce} > \text{La} > \text{Nd}$: P_2O_5 – 33,8%; Ce_2O_3 – 31,1%; La_2O_3 – 14,4%; Nd_2O_3 – 10,2%; Sm_2O_3 – 2,3%, Pr_2O_3 – 2,6%; CaO – 4,1%. Несмотря на то, что состав фосфата близок к монациту, отсутствие тория и кристаллическая структура в виде изображения Кикучи [4], а также низкотемпературные условия формирования не позволяют идентифицировать этот минерал как монацит или какой-либо другой из известных фосфатов ЛРЗЭ.

Фосфат ЛРЗЭ встречается в виде ксеноморфных зерен и призматических кристаллов (рис. А). Размер кристаллов варьируется от 1 до 10 мкм в длину. Минерал обнаружен как в цементе, так и в оодах. В цементе железняков фосфат встречается, как в виде отдельных кристаллов, так и в виде скоплений, иногда в виде нитевидных агрегатов (рис. Б), выполняющих поровое пространство глинистого цемента. В ооидах фосфат ЛРЗЭ образует концентрические зоны (рис. В) или встречается в виде отдельных зерен между концентриками. На Бакчарском месторождении найдена необычная форма, минерал встречается в виде микросферул [4].

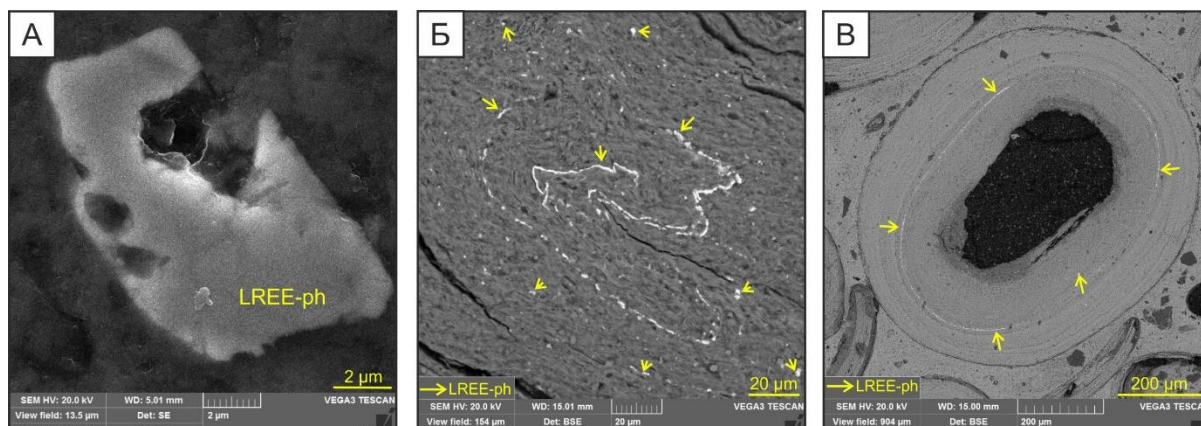


Рис. СЭМ-снимки фосфатов-ЛРЗЭ: А) призматический кристалл в цементе железняка; Б) нитевидные агрегаты в глинистом цементе; В) концентрические зоны в ооиде.
LREE-ph – фосфат ЛРЗЭ

Высокие концентрации редких земель, обнаруженные в ооидовых железняках, открывают перед промышленностью перспективные возможности для их извлечения. Однако, микронные размеры и разнообразная форма редкоземельных фосфатов, входящих в состав этих руд, не позволяют использовать традиционные методы механической сепарации. Поэтому, перспективные методы обогащения редких земель из ооидовых железняков включают в себя химическое или бактериальное выщелачивание. Важно также отметить, что процесс извлечения редких земель должен быть сопровождается эффективным удалением фосфора.

Благодарности: Работа выполняется при финансовой поддержке проекта FSWW-2023-0010.

e-mail: nak58tpu.ru

Список литературы:

1. Young, T.P. Phanerozoic Ironstones: An Introduction and Review. Geological Society, London, Special Publications. 1989, 46, IX–XXV, doi:10.1144/GSL.SP.1989.046.01.02.
2. Некипелова А.В., Сокол Э.В., Кох С.Н., Филиппова К.А. Керченские осадочные железные руды – нетрадиционный источник Nd и MREE: особенности и перспективы. Руды и металлы. 2022, 1, 106-120.
3. Maximov, P.; Rudmin, M. Origin of Upper Cretaceous Marine Ironstones of Ayat Formation (Turgay Depression, Northern Kazakhstan). Solid Earth Sciences. 2023, 8, 1–11, doi:10.1016/j.sesci.2023.02.002.
4. Rudmin, M.; Reva, I.; Sokol, E.; Abdullayev, E.; Ruban, A.; Kudryavtsev, A.; Tolkachev, O.; Mazurov, A. Minerals of Rare Earth Elements in High-Phosphorus Ooidal Ironstones of the Western Siberia and Turgai Depression. Minerals. 2019, 10, 11, doi:10.3390/min10010011.

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ СОЛЕЙ ЛАНТАНОИДОВ С 2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

О.В. Конник,^а М.А. Кискин,^б В.Ф. Шульгин,^а А.Н. Гусев^а

а) Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Крым

б) Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

Изучение 2,4-дихлорфеноксиацетатов лантана и лантаноидов (Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy), полученных в среде N,N-диметилформаида, свидетельствует об образовании двух рядов изоструктурных комплексов, имеющих одномерную полимерную структуру. Координационный полиэдр катионов Nd - Eu кроме карбоксилат-анионов включает две молекула ДМФА. Начиная с гадолиния две молекулы ДМФА замещаются двумя молекулами воды. При этом стэкинг-взаимодействие между 2,4-дихлорфеноксимирадикалами, характерное для соединений данной кислоты, отсутствует.

С целью изучения структурных особенностей в ряду данных карбоксилатов нами был синтезирован ряд координационных соединений (Nd, Sm, Dy) в среде 95% водного этанола. Полученные обменным взаимодействием NaL с нитратом лантаноида (соотношение 3:1) одномерные полимерные комплексы исследованы методами элементного и термогравиметрического анализа, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Установлено, что соединения Nd, Sm и Eu представляют собой одномерный полимер, состоящий из димерных звеньев $\{Ln_2L_6(EtOH)_2\}$ (рисунок 1) симметрично связанных друг с другом парами тридентатно хелатно-мостиковых лигандов. Координационный полиэдр лантаноида достраивается до КЧ 9 атомом О молекулы этанола и имеет геометрию одношапочной тетрагональной антипризмы.

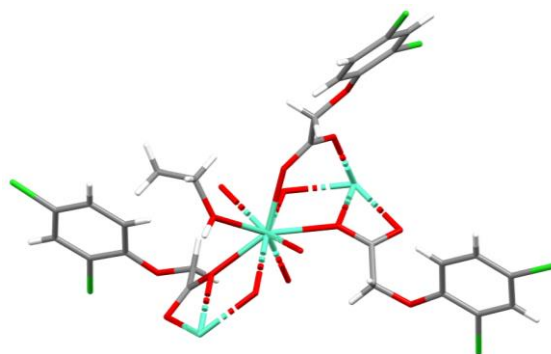


Рисунок 1

При переходе к гадолинию и тербию комплексы изменяют свой состав на $[LnL_3(H_2O)]_n$. Атомы металла в цепочке связаны друг с другом парами тридентатных хелатно-мостиковых групп (рисунок 2). Координационный полиэдр сформирован восьмью атомами кислорода хелатных карбоксилат-анионов и атомом О молекулы воды. Геометрия соответствует искаженной одношапочной тетрагональной антипризме.

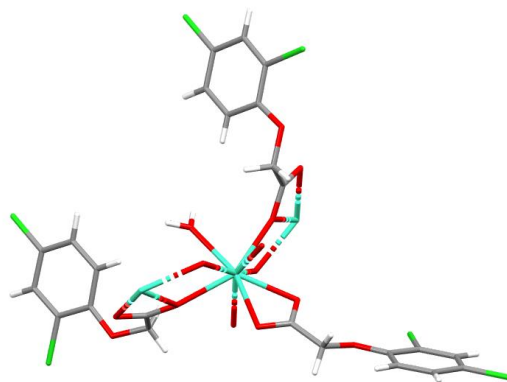


Рисунок 2

Комплекс диспрозия имеет принципиально другой состав $[DyL_2(NO_3)(EtOH)_2]_n$. Атомы металла связаны парами бидентатно мостиковых карбоксилатных групп и достраивают свое окружение хелатной координацией нитрат-анионов и двух атомов кислорода молекул EtOH (рисунок 3). Координационный полиэдр DyO_8 имеет геометрию искаженной квадратной антипризмы.

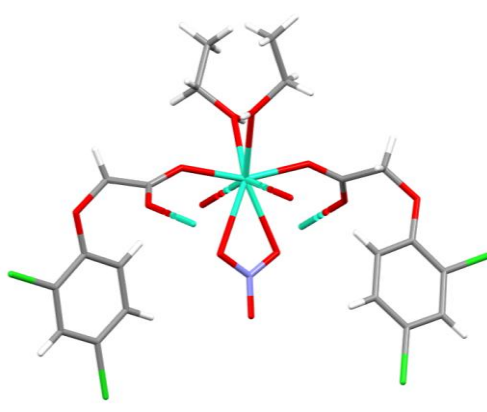


Рисунок 3

В кристаллах всех соединений координированные молекулы воды или этанола учувствуют в образовании Н-связей внутри цепочки. Кристаллическая строение соединений включает трехмерную супрамолекулярную структуру, сформированную межмолекулярными π/π -взаимодействиями и контактами.

Координационные полимеры европия и тербия проявляют металлоцентрированную люминесценцию. Для тербия увеличение жесткости кристалла за счет π/π взаимодействия и исключение одной молекулы воды в сравнении с комплексом из ДМФА практически не влияет на квантовый выход (5.3% в сравнении с 4.3%). В случае европия, несмотря на увеличение жесткости в кристалле, замена молекул ДМФА на молекулу этанола приводит к резкому падению квантового выхода с 39.5% до 4.9%.

М.А. Кискин выражает благодарность ИОНХ РАН за поддержку рентгеноструктурных исследований, выполненных с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН в рамках государственного задания Минобрнауки России.

e-mail: o.v.konnik@yandex.ru

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ $\text{Ce}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В КОМПОЗИЦИИ С ЦЕОЛИТОМ ТИПА ЦВН В ПРЕВРАЩЕНИИ БИОЭТАНОЛА

Н.И. Махмудова,^a Н.Ф. Ахмедова,^a С.Э.Мамедов,^a Э.С. Мамедов^b

a) Бакинский Государственный Университет

b) Филиал Московского Государственного университета им. М.В. Ломоносова в г. Баку

В последние годы помимо традиционных процессов переработки нефти в высокооктановые компоненты моторных топлив особое внимание привлекают новые высокоэффективные технологии получения ценных углеводородов из возобновляемого сырья.

Использование в качестве возобновляемого сырья биоэтанола с целью получения ценных высокооктановых компонентов требует разработки новых каталитических систем, обладающих высокой активностью, селективностью и стабильностью работы.

В этом отношении более предпочтительно получение каталитических систем механическим смешением нанопорошков соответствующих металлов или их оксидов с мезопористыми материалами.

В связи с этим целью настоящей работы является синтез нанопорошков $\text{Ce}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ шпинельной структуры методом горения соответствующих растворов и возможность получения эффективной каталитической системы $\text{Ce}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ – цеолит ЦВН для процесса селективного превращения биоэтанола в изопарафиновые и ароматические углеводороды.

Нанопорошки шпинельной структуры получали методом низкотемпературного горения с использованием растворов нитрата аммония, магния и церия, диэтилмалоната, гидразин моногидрата и абсолютированного этанола. Были синтезированы нанопорошки состава $\text{Ce}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ (где $x=0,05; 0,1$ и шпинель MgAl_2O_4). Наноразмерные порошки (10-20 нм) получали в результате высокотемпературной обработки нанопорошка $\text{Ce}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ при 1000°C . В качестве цеолита использовали ЦВН с силикатным модулем 40. Каталитические композиции готовили путём сухого смешивания цеолита ЦВН с нанопорошками $\text{Ce}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ в вибрационной мельнице с последующим прессованием и прокальванием при 550°C в течение 4 ч. Содержание нанопорошков в каталитической композиции составляло 1,0-5,0 мас. %.

Эксперименты проводили в проточной установке идеального вытеснения со стационарным слоем катализатора (3 см^3) в интервале температур $350-450^\circ\text{C}$ с объёмной скоростью подачи биоэтанола, равной $1,0\text{ ч}^{-1}$.

Показано, что температура реакции существенно влияет на распределение продуктов при превращении биоэтанола на ЦВН. При температуре 300°C основную часть продуктов реакции составляют пропан+пропен – 12,4 мас.%; изоалканы – 11,2

мас.% и ароматические углеводороды – 10,8 мас.%. Увеличение температуры реакции до 450 °С приводит к снижению выхода олефинов C₂-C₄, изоалканов и возрастанию выхода ароматических углеводородов до 26,5 мас.%.

В зависимости от температуры и содержания нанопорошка в каталитической композиции оказывает промотирующее влияние на его изомеризующую активность. Увеличение содержания нанопорошка Ce_xMg_{1-x}Al₂O₄ в составе каталитической композиции до 3,0 мас.% в интервале температур 300-350 °С способствует возрастанию выхода изо-C₄H₈+изо-C₇-C₁₄ до 21,5 %. Увеличение температуры реакции до 450 °С приводит к снижению выхода изопарафиновых (до 15,2 %) и возрастанию выхода ароматических углеводородов (до 28,8 мас.%).

Среди исследуемых катализаторов наиболее высокую изомеризующую активность проявляет катализатор состава 3% Ce_xMg_{1-x}Al₂O₄.

Углеводородный состав продуктов в интервале температур 300-350 °С, получаемый в пересчёте на жидкие продукты содержат большое количество высокооктановых компонентов (41,5-43,7% изопарафиновых; 24,5-28,8 % - ароматических). Содержание бензола в катализате не превышает 1,0 мас.%. Полученный катализат, имеющий октановое число (108-115 по ИМ), можно использовать как высокооктановую добавку к моторному топливу для получения моторного топлива, отвечающего стандартам Евро-4 и 5.

e-mail: : n_akhmed@mail.ru

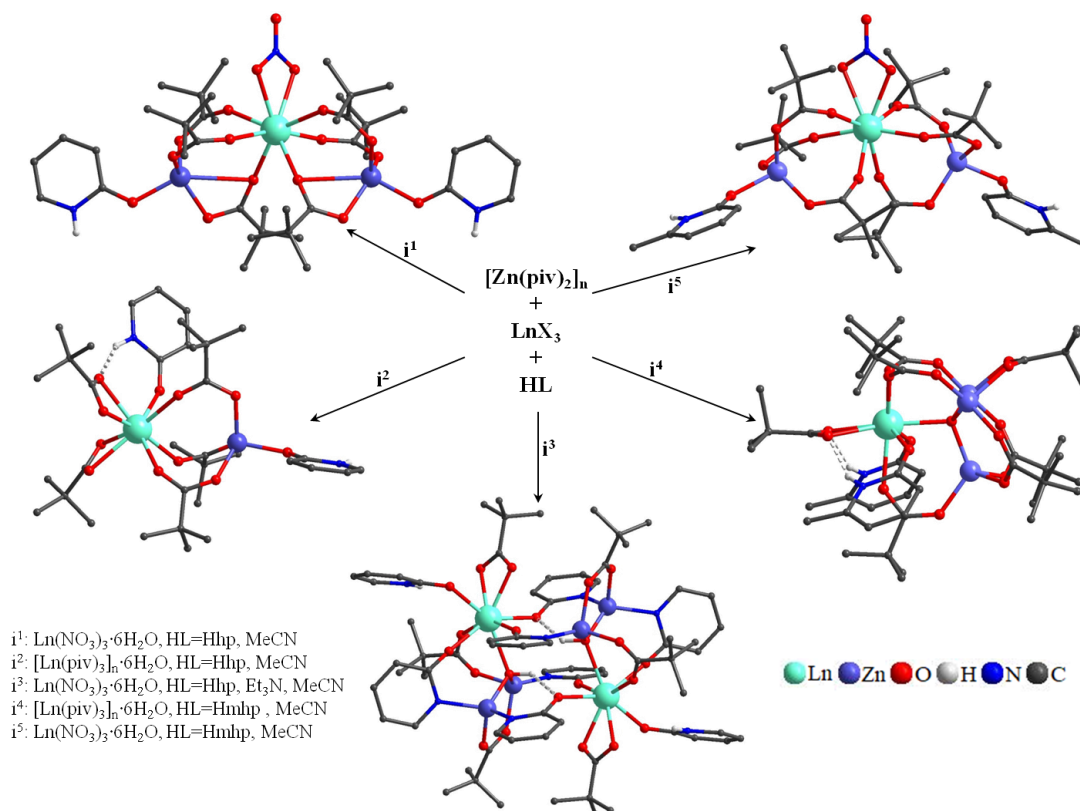
СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ {ZnLn} С КАРБОКСИЛАТНЫМИ И N,O-ДОНОРНЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

М.Е. Никифорова, М.А. Кискин, А.А. Сидоров, И.Л. Еременко

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, г. Москва*

Сочетание в гетерометаллических системах $3d-4f$ ионов металла позволяют получать соединения, которые могут применяться в качестве различных функциональных материалов, например, в магнетизме, флуоресценции, катализе, биомедицине, молекулярной адсорбции, химическом разделении и т.д. Такие комплексы способны проявлять люминесцентные свойства в ближней ИК-области благодаря эффективной передаче энергии от светопоглощающих единиц, содержащих ионы металлов d -блока, таких как Zn^{2+} . Люминесценция лантанидов также имеет преимущества при обнаружении биологических систем из-за низкого поглощения биологических матриц в диапазоне 1000–1700 нм. В представленной работе изучены возможности получения {ZnLn} карбоксилатно-пиридонатных комплексов.

Взаимодействием $[Zn(piv)_2]_n$, $[Ln(piv)_3]_n$ и Hhp (piv⁻ – триметилацетат анион, Hhp – 2-гидроксипиридин) получен биядерный комплекс молекулярного строения $[ZnLn(piv)_5(Hhp)_2]$ (Ln = Gd³⁺, Tb³⁺), в котором металлы связаны тремя мостиковыми пивалат-анионами, а лиганд имеет нейтральную форму и координирован в форме 2-пиридона.



Замена исходной соли $[\text{Ln}(\text{piv})_3]_n$ на $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ приводит к образованию трехъядерного комплекса $[\text{Zn}_2\text{Ln}(\text{piv})_6(\text{Hhp})_2\text{NO}_3]$ ($\text{Ln} = \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$), в котором ион $\text{Ln}(\text{III})$ занимает центральную позицию и связан с ионами $\text{Zn}(\text{II})$ пивалат-анионами, а 2-пиридон координирован только к ионам цинка(II). Введение в систему, содержащую $[\text{Zn}(\text{piv})_2]_n$, $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и Hhp , Et_3N в качестве депротонирующего агента способствует формированию шестиядерного гетерометаллического комплекса $[\text{Zn}_4\text{Ln}_2(\text{OH})_2(\text{piv})_6(\text{hp})_6(\text{Hhp})_2]$, в котором уже присутствуют депротонированные формы лиганда. В молекуле два симметричных структурных фрагмента $\{\text{Zn}_2\text{Gd}\}$ связаны друг с другом посредством четырех мостиковых μ_2 -2-пиридонатных-анионов.

Использование 6-метил-производного 2-гидроксипиридина (Hmhp) при взаимодействии с $[\text{Zn}(\text{piv})_2]_n$ и $[\text{Ln}(\text{piv})_3]_n$ позволяет получить четырехъядерный комплекс $[\text{Zn}_3\text{LnO}(\text{piv})_7(\text{Hmhp})_2]$, металлоостов которого формируется при помощи мостикового μ_4 -атома кислорода. Использование $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ вместо $\{\text{Ln}(\text{piv})_3\}_n$ приводит к формированию комплекса состава $[\text{Zn}_2\text{Ln}(\text{piv})_6(\text{Hmhp})_2\text{NO}_3]$, трехъядерный фрагмент которого аналогичен строению комплекса, содержащего незамещенную форму 2-гидроксипиридина.

Благодарности: Работа выполнена в рамках проекта РФФ № 24-23-00188

e-mail: nikiforova.marina@gmail.com

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ БЕНЗОАТОВ ЕВРОПИЯ(III) И ТЕРБИЯ(III) СОДЕРЖАЩИХ АРОМАТИЧЕСКИЙ ЗАМЕСТИТЕЛЬ В *орто*-ПОЛОЖЕНИИ

А.А. Николаев, А.В. Чернышова, В.А. Трушова, Н.С. Серeda

Кубанский государственный университет

Координационные соединения лантаноидов вызывают активный интерес исследователей как высокоэффективные люминофоры, применяемые в различных областях науки и техники. Несмотря на достаточно большое количество прикладных исследований в этой области все еще актуальна задача определения зависимостей между составом лиганда и эффективностью люминесценции соединений.

Ранее [1,2] были продемонстрированы высокие значения квантовых выходов и потенциальная применимость бензоатов тербия(III) и европия(III), имеющих в орто-положении ароматический заместитель. Дальнейшая работа направлена на определение роли такого заместителя в эффективности люминесценции исследуемых комплексов.

Основными объектами исследования являются комплексные соединения тербия(III) и европия(III) с 2-бензоилбензойной, 2-(4-хлорбензоил)бензойной, N-фенилфталамовой и N-(2-аминофенил)фталамовой кислотами. Для определения роли заместителя так же получили ряд аналогичных комплексов, в которых ароматический заместитель был заменен алифатическим углеводородным радикалом, а именно комплексы с 2-ацетилбензойной, N-гептилфталамовой и N-(2-аминоэтил)фталамовой кислотами.

Синтез комплексов проводили из водного раствора натриевой соли лиганда, добавлением раствора хлорида лантаноида. Выпадающие осадки высушивали под вакуумом. Определение составов соединений методом фотометрии и комплексонометрии показало соотношение металл:лиганд равное 1:3 для замещенных бензоатов и 1:2 для N-замещенных фталаматов.

Рентгеноструктурный анализ кристалла 2-(4-хлорбензоил)бензоата европия показал биядерность комплекса, 4 лиганда имеют мостиковую координацию, 2 лиганда координированы бидентатно карбоксильной группой. Карбонильная группа заместителя участия в координации к металлу не принимает.

Данные ИК-спектроскопии согласуются с результатами РСА: разность между пиками, соответствующими валентным симметричным и асимметричным колебаниям депротонированной карбонильной группы, говорит о бидентатной координации группы кислоты, пик, соответствующий колебаниям карбонильной группы заместителя незначительно смещается в спектре комплексов, по сравнению со спектром лиганда.

Аппроксимируя это сопоставление на ИК-спектры комплексов с другими лигандами можно отметить следующее:

- Во всех комплексах карбоксильная группа координирована к иону металла бидентатно;
- Карбонильная группа заместителя не принимает участия в координации к иону металла во всех производных бензойной кислоты, а так же в N-замещенных фталамовых кислотах с ароматическим заместителем;
- В производных фталамовой кислоты с дополнительной аминной группой в заместителе наблюдается смещение полос валентных колебаний -NH_2 в комплексах только в случае N-(2-аминофенил)фталамовой кислоты, т.е. вероятнее всего в комплексах N-(2-аминоэтил)фталамовой кислоты эта группа к иону металла не координирована.

В спектрах возбуждения люминесценции комплексов с лигандами, содержащими ароматический заместитель по сравнению со спектрами аналогичных комплексов, содержащих ароматический заместитель появляется дополнительная длинноволновая полоса возбуждения. Судя по всему он связана с наличием дополнительного ароматического кольца в боковой цепи и переносом поглощаемой энергии от него на ион металла. Механизм этого переноса еще предстоит установить.

С другой стороны наличие ароматического заместителя в лиганде снижает квантовый выход люминесценции комплексов, хотя в отдельных случаях интенсивность люминесценции у таких соединений даже выше, чем у аналогичных комплексов с алифатическим заместителем. Эти эффекты связаны с тем, что хотя ароматическое кольцо в заместителе и позволяет лиганду в целом поглощать больше энергии возбуждения, ее передача на центр люминесценции – ион тербия или европия – происходит менее полно, т.е. поглощенная энергия сильнее рассеивается.

Таким образом вид заместителя в орто-положении бензойной кислоты оказывает значительное влияние как на структуру комплексов с ионами лантаноидов, так и на их люминесценцию. Наличие в таком заместителе ароматического кольца позволяет в отдельных случаях повысить интенсивность люминесценции комплекса, но значительного прироста в эффективности или интенсивности не дает.

[1] Кузьмина Н.П., Елисеева С.В. Координационные соединения РЗЭ(III) как электролюминесцентные материалы // Ж. Неорг. химии. 2006. – Т. 51. – № 1. – С. 80 – 96.

[2] Николаев А.А., Кулясов А.Н., Панюшкин В.Т. Синтез и люминесцентные свойства комплексных соединений тербия(III), европия(III) и гадолиния(III) с орто-арилзамещенными бензойными кислотами // Журнал общей химии. 2021. – Т. 91. – № 1. – С. 136 – 141.

Благодарности: Работа выполнена на оборудовании НОЦ «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» ЦКП ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» при поддержке Министерства науки и образования РФ (проект государственного задания FZEN-2023-0006).

e-mail: map_kompass@mail.ru

СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $Sr_2Y_{0.80}Eu_{0.20}Sb_{1-x}Mn_xO_6$ СО СТРУКТУРОЙ ДВОЙНОГО ПЕРОВСКИТА

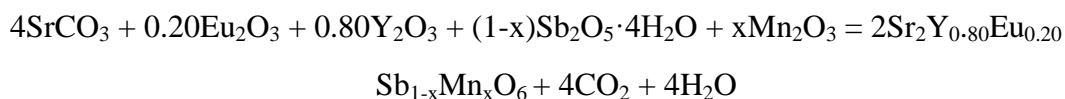
Д.К. Прочухан, А.В. Федорова

СПбГУ, Институт химии, Университетский пр. 26, Петродворец, 198504

Сложные оксиды со структурой двойного перовскита привлекают внимание исследователей благодаря возможности управлять физико-химическими характеристиками этих соединений посредством допирования атомами различной химической природы. Кристаллическая структура перовскита является толерантной к допированию другими элементами, однако в зависимости от размеров замещающих атомов может претерпевать различного рода искажения. Одним из наиболее часто используемых допирующих элементов является европий. Его соединения используются в качестве люминофора в плазменных дисплеях, для создания твердотельных лазеров, для генерации лазерного излучения в видимой области спектра и др.

Неослабевающий интерес к оксидной керамике, содержащей атомы марганца, связан с возможностью варьирования электро-физических характеристик таких образцов посредством гомо- и гетеровалентного замещения в кристаллической решетке с целью получения смешанно-валентного состояния атомов марганца Mn(III)/Mn(IV), определяющего свойства сложных оксидов.

В работе исследуются структурные и магнитные свойства сложных оксидов со структурой двойного перовскита состава $Sr_2Y_{0.80}Eu_{0.20}Sb_{1-x}Mn_xO_6$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.15, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80$). Для получения образцов использовался стандартный твердофазный метод синтеза, согласно которому стехиометрические количества исходных веществ, рассчитанных по уравнению твердофазной реакции



гомогенизировались в агатовой ступке на протяжении 1 часа. Полученная шихта спрессовывалась в таблетки при помощи пресс-формы из органического стекла и прокаливалась при температуре 1450°C в течение 30 часов. Выбор температуры прокаливания подтвержден результатами синхронного термического анализа. Полученные образцы исследовались методами термогравиметрического анализа, рентгенофазового анализа, рентгенофлуоресцентной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, магнитной восприимчивости.

Исследование фазового состава образцов показало, что при концентрации атомов марганца $x < 0.15$ образуются твердые растворы со структурой Sr_2YSbO_6 . Увеличение содержания атомов марганца приводит к фазовому расслоению в исследованной системе. Для однофазных образцов $Sr_2Y_{0.80}Eu_{0.20}Sb_{1-x}Mn_xO_6$ ($x = 0.02; 0.04; 0.06; 0.08; 0.10; 0.15$) проведено уточнение параметров элементарной ячейки методом полнопрофильного анализа Ритвельда. Установлено, что параметры

элементарной решетки a , b , c , V монотонно увеличивается по мере увеличения x , что объясняется разницей ионных радиусов атомов европия в позициях иттрия ($r\text{Eu}^{3+} = 0.947 \text{ \AA}$, $r\text{Y}^{3+} = 0.9 \text{ \AA}$) и атомов марганца в позициях сурьмы ($r\text{Mn}^{3+} = 0.58 \text{ \AA}$ (HS); $r\text{Mn}^{3+} = 0.645 \text{ \AA}$ (LS); $r\text{Mn}^{4+} = 0.53 \text{ \AA}$; $r\text{Sb}^{5+} = 0.6 \text{ \AA}$).

По экспериментальным значениям магнитной восприимчивости, а также с учетом магнитной восприимчивости системы $\text{Sr}_2\text{Y}_{1-y}\text{Eu}_y\text{SbO}_6$, также исследованной в работе, рассчитаны значения удельной магнитной восприимчивости, парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости на 1 моль атомов европия и эффективного магнитного момента для $\text{Sr}_2\text{Y}_{0.80}\text{Eu}_{0.20}\text{Sb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_6$. Методом магнитной восприимчивости установлено, что в исследованных образцах атомы европия находятся только в трехвалентном состоянии. Для образцов с $x < 0.15$ выполняется закон Кюри-Вейсса с положительными величинами констант Вейсса, что свидетельствует о преобладании ферромагнитных обменных взаимодействий дальнего порядка между парамагнитными центрами. Расчеты в рамках модели Гейзенберга-Дирака-Ван-Флека для этих образцов показали, что в $\text{Sr}_2\text{Y}_{0.80}\text{Eu}_{0.20}\text{Sb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_6$ атомы марганца образуют обменно-связанные агрегаты из разновалентных атомов марганца Mn(III)-Mn(IV) с примесью одиночных атомов Mn(III). По мере увеличения концентрации атомов марганца магнитные свойства образцов не подчиняются закону Кюри-Вейсса, что говорит об образовании более сложных магнитных агрегатов с участием атомов парамагнитных элементов - марганца и европия.

Благодарности: Авторы выражают благодарность сотрудникам ресурсных центров СПбГУ «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования».

e-mail: dashaprochukhan@mail.ru

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ Dy(III), Er(III), Eu(III), Nd(III) Sm(III) И Tb(III) НА ОСНОВЕ N-ДОДЕЦИЛИМИНОДИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИХ ЛИГАНДОВ

Е.А. Сарнит, Е.Д. Мельникова, В.В. Шапошник, М.С. Насонова
ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского»,
Институт биохимических технологий, экологии и фармации
г. Симферополь, Российская Федерация

Координационные соединения лантанидов проявляют узкополосную люминесценцию в результате экранирования 4f-орбиталей: комплексы на основе органических лигандов имеют ряд достоинств по сравнению с классическими люминофорами – возможность изменять длину волны излучаемого света от ультрафиолетовой до ближней инфракрасной области за счёт варьирования состава.

По итогам работы проведено сравнение фотофизических свойств однотипных по строению комплексов следующих катионов редкоземельных элементов: Dy³⁺, Er³⁺, Eu³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺ и Tb³⁺.

Для синтеза гетеролигандных комплексов использовались хелатообразующие лиганды N-додэцилиминодиуксусная кислота, пентандион-2,4 (ацетилацетон) и 1,10-фенантролин. Синтез координационных соединений осуществлен в две стадии:

(1) – синтез комплексов на основе кристаллогидрата нитрата f-элемента, 1,10-фенантролина (Phen) и ацетилацетона (HAcac), растворитель – водный этанол; комплекс выделен при добавлении раствора аммиака до pH ~ 8:



(2) – синтез с использованием полученного по схеме (1) промежуточного комплекса [M(Acac)₃(Phen)] и N-додэцилиминодиуксусной кислоты (H₂L) в мольном соотношении реагентов 1:1; растворитель – хлороформ:



Состав и строение соединений установлены с помощью следующих методов исследования: инфракрасные спектры записаны в интервале 4000–400 см⁻¹ на ИК-спектрометре «Spectrum Two» (Perkin Elmer); элементный анализ выполнен на CHN-анализаторе «EuroEA 3000»; термогравиметрический анализ выполнен на термическом анализаторе «STA-6000»; спектры возбуждения и люминесценции твёрдых образцов синтезированных комплексов записаны на спектрофлюориметре Horiba «FluoroMax-4» (приборная база кафедры общей химии ИБТЭФ КФУ).

По данным элементного анализа установлено, что синтезированные комплексы однотипны и отвечают составу [M(Phen)(Acac)(L)] (1)–(6) (M = Dy, Er, Eu, Nd, Sm, Tb).

По данным термогравиметрического анализа установлено, что все комплексы состава $[M(\text{Phen})(\text{Acac})(\text{L})]$ устойчивы вплоть до 100–110 °С, далее картина разложения достаточно однотипна: до температуры ~ 200 °С происходит потеря массы без заметного эффекта, далее в интервале от 200 °С до 240–250 °С происходит декарбоксилирование остатка N-додецилиминодиуксусной кислоты с максимумом слабого экзоэффекта при 230 °С; при дальнейшем нагревании происходит разложение комплекса с максимумами экзоэффектов в области 450–470 °С. Окончательная потеря массы исследуемых образцов комплексов наступает при 780–800 °С.

Способ координации хелатообразующих органических лигандов в комплексах состава $[M(\text{Phen})(\text{Acac})(\text{L})]$ (1)–(6) следующий: N-додецилиминодиуксусная кислота – тридентатный лиганд, координация осуществляется через атомы кислорода монодентатно координированных карбоксилат-анионов и атом азота с образованием двух пятичленных хелатных циклов; ацетилацетон – бидентатный лиганд, координация в енольной форме через два атома кислорода с образованием шестичленного хелатного цикла; 1,10-фенантролин также выполняет роль бидентатного лиганда, координация осуществляется через два атома азота с образованием пятичленного хелатного цикла.

При сопоставлении квантового выхода люминесценции твёрдых образцов синтезированных комплексов $[M(\text{Phen})(\text{Acac})(\text{L})]$ (1), (3), (5), (6) установлено увеличение квантового выхода люминесценции в следующем порядке расположения катионов f-элементов, проявляющих излучение в видимой области спектра:

$$\text{Dy} (Q_Y = 4,7\%) < \text{Sm} (Q_Y = 5,2\%) < \text{Eu} (Q_Y = 9,7\%) < \text{Tb} (Q_Y = 20,8\%).$$

В спектре люминесценции твёрдого образца комплекса $[\text{Dy}(\text{Phen})(\text{Acac})(\text{L})]$ (1) наиболее интенсивные полосы наблюдаются при 420, 480, 580 и 660 нм, положение максимума на цветовой диаграмме соответствует зелёной области спектра. В спектре люминесценции твёрдого образца комплекса $[\text{Er}(\text{Phen})(\text{Acac})(\text{L})]$ (2) самая интенсивная полоса реализуется при 1550 нм. В спектре люминесценции твёрдого образца комплекса $[\text{Eu}(\text{Phen})(\text{Acac})(\text{L})]$ (3) наиболее интенсивные полосы наблюдаются при 590, 612, 688 и 700 нм, положение максимума на цветовой диаграмме соответствует красно-оранжевой области спектра. В спектре люминесценции твёрдого образца комплекса $[\text{Nd}(\text{Phen})(\text{Acac})(\text{L})]$ (4) самая интенсивная полоса реализуется при 1050 нм, что соответствует ИК-области. В спектре люминесценции твёрдого образца комплекса $[\text{Sm}(\text{Phen})(\text{Acac})(\text{L})]$ (5) наиболее интенсивные полосы наблюдаются при 540, 560, 600, 650 и 710 нм, максимум на цветовой диаграмме люминесценции отвечает оранжевой области спектра. В спектре люминесценции твёрдого образца комплекса $[\text{Tb}(\text{Phen})(\text{Acac})(\text{L})]$ (6) наиболее интенсивные полосы наблюдаются при 448, 545, 583 и 620 нм, положение максимума на цветовой диаграмме соответствует жёлто-зелёной области спектра.

e-mail: easarnit@mail.ru

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КООРДИНАЦИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ ЕВРОПИЯ(III) НА ОСНОВЕ 2-[(5-ПИРИДИН-2-ИЛ-4H-1,2,4-ТРИАЗОЛ- 3-ИЛ)МЕТИЛ]-1H-БЕНЗИМИДАЗОЛА

Е.А. Сарнит, М.Ю. Баевский, Е.Д. Мельникова, Е.О. Швецова

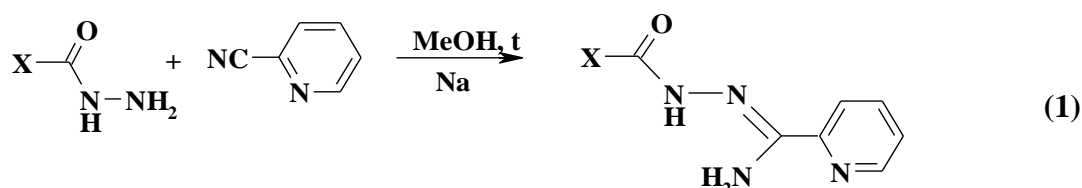
ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского»,

Институт биохимических технологий, экологии и фармации

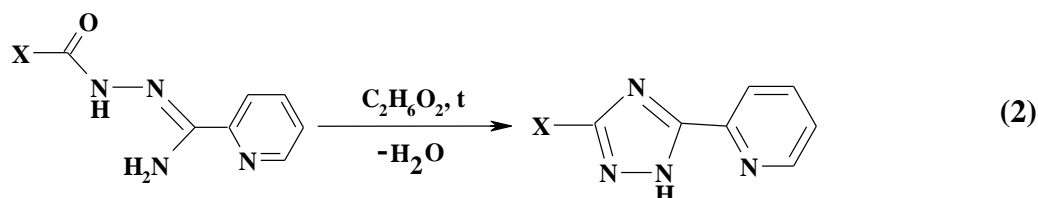
г. Симферополь, Российская Федерация

Бензимидазол представляет собой систему конденсированных колец бензола и имидазола, которая выступает как подходящая матрица для синтеза различных производных; в свою очередь, это приводит к увеличению дентатности потенциальных лигандов и возможности их координации в различных таутомерных формах. При синтезе комплексов бензимидазол и его производные не только выполняют роль структурообразующих лигандов, но и способны поглощать энергию, необходимую для возбуждения фотолюминесценции и выполнять роль «фотоантенны» для передачи энергии на орбитали центрального атома. Фотофизические свойства комплексов подобных лигандов с катионами РЗЭ позволяют использовать их в качестве структурно-чувствительных меток для решения проблем аналитической химии, т.к. ионы Eu^{3+} проявляют характеристическое излучение в видимой области.

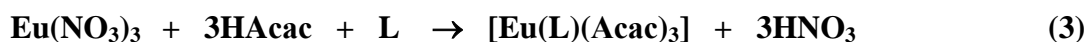
В результате работы синтезирован и исследован комплекс европия(III) с 1,2,4-триазолом на основе (бензимидазол-2-ил)этановой кислоты – 2-[(5-пиридин-2-ил-4H-1,2,4-триазол-3-ил)метил]-1H-бензимидазолом, который был получен на основе гидразида соответствующей кислоты в два этапа: на схеме 1 изображена реакция получения амидразона за счёт взаимодействия гидразида и 2-цианопиридина:



На схеме 2 приведена внутримолекулярная дегидратация амидразона и его переход в 1,2,4-триазол при нагревании в этиленгликоле:



Синтез комплекса осуществлен по следующей схеме 3:

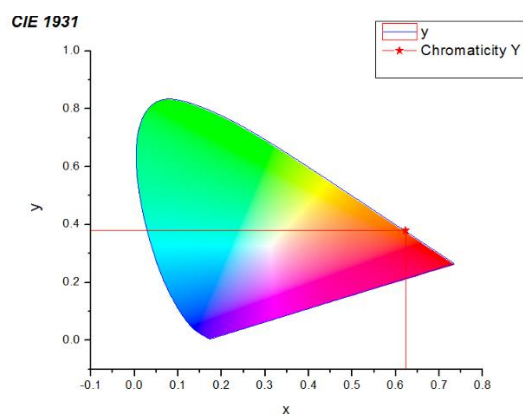
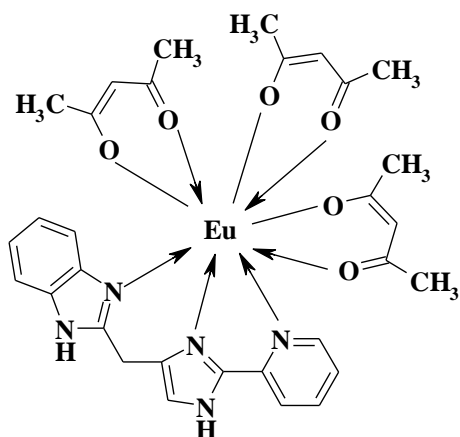


Гексагидрат нитрата европия(III) растворили в метаноле и добавили избыток ацетилацетона (Асас), затем к полученному раствору добавили суспензию лиганда – 2-[(5-пиридин-2-ил-4*H*-1,2,4-триазол-3-ил)метил]-1*H*-бензимидазола (L) в метаноле, наблюдалось быстрое растворение лиганда и реакция проходила гомогенно, комплекс выделялся при охлаждении раствора, затем перекристаллизован из пропанола-2.

Состав и строение соединений установлены с помощью следующих методов исследования: инфракрасные спектры записаны в интервале 4000–400 см⁻¹ на ИК-спектрометре «Spectrum Two» (Perkin Elmer); элементный анализ выполнен на СНN-анализаторе «EuroEA 3000»; термогравиметрический анализ выполнен на термическом анализаторе «STA-6000»; спектры возбуждения и люминесценции твёрдого образца синтезированного комплекса записаны на спектрофлуориметре Horiba «FluoroMax-4» (приборная база кафедры общей химии ИБТЭФ КФУ).

По данным элементного и термогравиметрического анализов установлен состав синтезированных соединений и показано, что комплекс [Eu(L)(Асас)₃] – моноядерный, гетеролигандный, соотношение металл : 1,2,4-триазол = 1:1. Для L: найдено, %: С – 65,22; Н – 4,35; N – 30,43; для C₁₅H₁₂N₆ вычислено, %: С – 64,83; Н – 4,86; N – 30,02. Для [Eu(L)(Асас)₃]: найдено, %: С – 49,66; Н – 4,55; N – 11,59; для C₃₀H₃₃EuN₆O₆ вычислено, %: С – 49,27; Н – 4,83; N – 11,06.

Способ координации органических лигандов определен по данным инфракрасной спектроскопии: 1,2,4-триазол координирован через атомы азота с образованием пяти- и шестичленного хелатных циклов: L¹ выполняет роль тридентатного лиганда из-за благоприятного расположения атомов азота; в качестве дополнительного хелатообразующего лиганда использован ацетилацетон, который координирован в енольной форме через два атома кислорода также с образованием шестичленного хелатного цикла.



В спектре люминесценции твёрдого образца синтезированного комплекса [Eu(L)(Асас)₃] на основе 2-[(5-пиридин-2-ил-4*H*-1,2,4-триазол-3-ил)метил]-1*H*-бензимидазола полосы максимальной интенсивности наблюдаются при 590, 612, 688 и 700 нм, типичные для соединений европия(III); комплекс даёт характерное свечение красно-оранжевого цвета и квантовый выход люминесценции составляет Q_Y = 4,6%.

e-mail: easarnit@mail.ru

НАДМОЛЕКУЛЯРНО-ОРГАНИЗОВАННЫЕ СМАРТ ПЛАТФОРМЫ НА ОСНОВЕ ОЛИГОЭТИЛЕН ОКСИДОВ И ИОНОВ ЛАНТАНОИДОВ

Н.М. Селиванова, А.И. Галеева

Казанский национальный исследовательский технологический университет

Повышенный интерес к лиотропным жидкокристаллическим системам обусловлен тем, что процессы самоорганизации, лежащие в основе их образования, применяются в нанотехнологиях и биомедицине. Супрамолекулярные ансамбли металлокомплексов в анизотропных жидкокристаллических (ЖК) фазах представляют большой интерес и открывают новые перспективы в науке о мягких материалах. Сочетание анизотропных свойств ЖК и электрических, магнитных и оптических характеристик иона металла открывает большие возможности для создания новых многофункциональных материалов.

В данной работе представлены данные о структурной организации и жидкокристаллических свойствах лиотропных лантаноидсодержащих (La^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+}) систем на основе производных олиго(этиленоксидов) нескольких типов соединений: неионных ПАВ с различной длиной этилированной цепи $\text{C}_{12}\text{EO}_{10}$, C_{12}EO_4 и оксиэтилированного холестерина CholEO_{10} . Методами поляризационной оптической микроскопии (ПОМ), дифференциальной сканирующей калориметрией и рентгеновской дифракцией в малых углах исследованы жидкокристаллические и термические свойства, определены структурные параметры лантаноидсодержащих лиомезофаз. Построены фазовые диаграммы тройных систем $\text{C}_{12}\text{EO}_n/\text{Ln}^{3+}/\text{H}_2\text{O}$, найдены температурные и концентрационные диапазоны существования лиомезофаз. Показано, что независимо от типа ионов Ln системы на основе $\text{C}_{12}\text{EO}_{10}$ образуют гексагональную мезофазу, а системы на основе C_{12}EO_4 обладают ламеллярным молекулярным упорядочением.

Изучено влияние типа супрамолекулярной организации на эффективность люминесценции за счет строения лигандов $\text{C}_{12}\text{EO}_{10}$ и C_{12}EO_4 , образующих различные типы лиотропных мезофаз - гексагональную и ламеллярную. Показана определяющая роль ЖК состояния в температурно-зависимой эмиссии ЛЖК систем. Анализ спектров люминесценции показал, что в гексагональной фазе эффективность люминесценции выше в два раза по сравнению с ламеллярной фазой. Максимально интенсивная люминесценция соответствует термодинамически устойчивой лиотропной мезофазе - энергия активации тушения близка к нулю. При приближении к фазовому переходу энергия активации температурного тушения мезофазе возрастает, в разупорядоченном состоянии энергия активации $E = 21,82$ кДж/моль.

Для исследования поляризованной люминесценции использовались образцы лиотропных систем в планарно-ориентированном состоянии. Впервые для Ln³⁺ содержащих лиотропных мезогенов в макромасштабе получены ориентационно-упорядоченные среды, обладающие линейно поляризованной эмиссией. Для всех исследуемых лиотропных лантанидомезогенов, найденные значения поляризации

находятся в пределах $-0,33 \leq P \leq 0,5$, описанных в литературе. Наблюдаемая поляризация люминесценции свидетельствует о том, что распределение возбуждённых молекул оказывается анизотропным.

ЯМР ^1H с импульсным градиентом магнитного поля был использован для характеристики молекулярной динамики в системах $\text{C}_{12}\text{EO}_4/\text{La}^{3+}/\text{H}_2\text{O}$ с различным содержанием воды. Установлено, что с увеличением содержания воды в системе наблюдается значительное увеличение времени поперечной релаксации оксиэтилированных групп, воды и метиленовых групп. Это свидетельствует об увеличении вращательного движения молекулярных фрагментов, что приводит к возрастанию времени продольной релаксации. Кроме того, стоит отметить, что при низком содержании воды время поперечной релаксации метиленовых звеньев близко к времени релаксации алифатической цепи, то при высоком содержании воды времена релаксации метиленовой и оксиэтилированной групп близки друг к другу.

С целью создания биомезогенов были синтезированы лиотропные жидкие кристаллы на основе оксиэтилированного холестерина и ионов Ln^{3+} – La, Dy, Tb, Eu. Исследование методом ПОМ показало, что бинарные системы $\text{CholEO}_{10}/\text{Ln}$ проявляют смектический полиморфизм. В тройных системах в присутствии воды (5-30 % мас.) наблюдался лиотропный мезоморфизм. Для системы $\text{CholEO}_{10}/\text{La}^{3+}/\text{H}_2\text{O}$ обнаружены фазовые трансформации от гексагональной через кубическую к ламеллярной мезофазе (Рис. 1.).

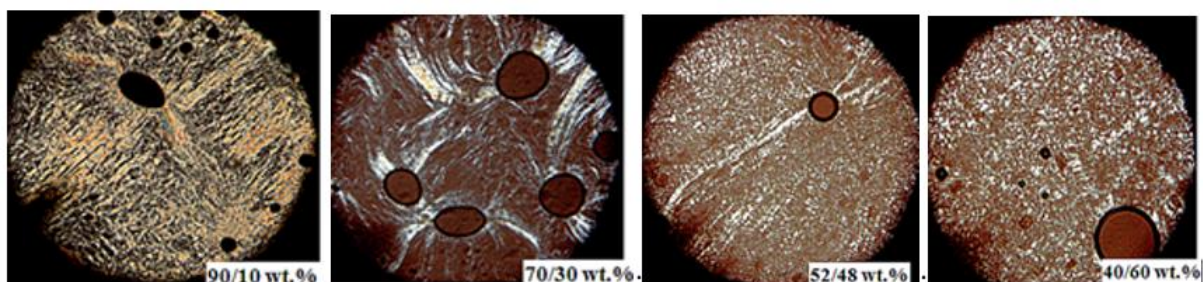


Рис. 1. Текстуры, наблюдаемые в поляризованном свете в системах $\text{CholEO}_{10}/\text{La}^{3+}/\text{H}_2\text{O}$, увеличение $\times 100$.

Исследование люминесцентных свойств комплексов $\text{CholEO}_{10}/\text{Ln}^{3+}$, где Ln^{3+} – Dy, Tb, Eu показали характерное свечение в желтой, зеленой и красной областях спектра. Биомезогенный комплекс $\text{CholEO}_{10}/\text{Tb}^{3+}$ демонстрирует длительное время жизни по сравнению с аналогом $\text{C}_{12}\text{EO}_{10}/\text{Tb}^{3+}$.

Высокие люминесцентные характеристики позволяют использовать эти мезофазы в будущем в качестве биосовместимых систем доставки различных молекул с возможностью спектрального мониторинга.

Благодарности: Автор Н. Селиванова - победитель грантового конкурса для преподавателей магистратуры 2022/2023 Стипендиальной программы Владимира Потанина

e-mail: natsel@mail.ru

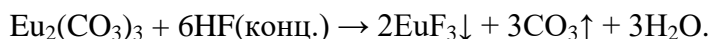
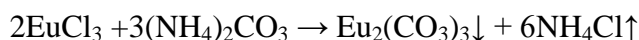
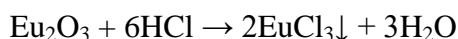
ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ТРИФТОРИДА ЕВРОПИЯ

Н.И. Сорокин, М.В. Фоминых

ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

Ионопроводящие свойства диморфного трифторида европия и материалов на его основе изучены недостаточно. Его низкотемпературная модификация относится к структурному типу β -YF₃, а высокотемпературная – к типу LaF₃ (тисонита). Температуры полиморфного перехода и плавления равны 1125 и 1531 К соответственно [1]. Трудности исследования таких материалов связаны с переменной валентностью (3+, 2+) катионов европия.

Методом импедансной спектроскопии проведены температурные измерения ионной проводимости EuF₃. Уравнения реакции синтеза могут быть записаны в следующем виде [2]:



РФА полученного продукта (EuF₃) показал, что он относится к тригональной фазе с тисонитовой структурой $a = 6.887(11)$ и $c = 7.057(24)$ Å, $\rho_x = 6.79$ г/см³ (программа POWDER, расчет проведен по пикам 002, 111, 112, 030, 113 и 221).

Для электрофизических измерений был приготовлен образец по керамической технологии. Относительная плотность керамики составляла 70% (от рентгенографической плотности $\rho_x = 6.79$ г/см³). Статическую электропроводность образца σ_{dc} на постоянном токе определяли из спектров импеданса в диапазоне частот 5 Гц–500 кГц (прибор Tesla VM-507) в интервале температур 697–929 К. В качестве электродов использовали графитовую пасту DAG-580. Разделение вкладов в общую электропроводность керамики от внутризеренной проводимости и проводимости по границам зерен не проводили. При нагревании до 673–773 К метастабильная тисонитовая фаза α -EuF₃ переходит в равновесную ромбическую фазу β -EuF₃ ($a = 6.619$, $b = 7.017$, $c = 4.396$ Å [3]).

На рис. 1 показана температурная зависимость проводимости $\sigma_{dc}(T)$ керамики β -EuF₃ в режиме нагревания. При охлаждении наблюдали появление у образца поверхностной электронной проводимости, которая, по-видимому, вызвана частичным восстановлением $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ в приповерхностном слое. Обнаружено, что ромбический β -EuF₃ обладает низкой ионной проводимостью. В изученном интервале температур (~230 К) значения σ_{dc} изменяются от 4.2×10^{-5} до 2.5×10^{-3} См/см (в 60 раз). Величина σ_{dc} при 673 К составляет 4.7×10^{-6} См/см (экстраполяция). Энергия активации ионного транспорта равна 1.39 ± 0.03 эВ. В трифторидах РЗЭ со структурой типа β -YF₃ область растворимости гетеровалентных примесей практически отсутствует, что не позволяет увеличивать их величину σ_{dc} путем гетеровалентного допирования.

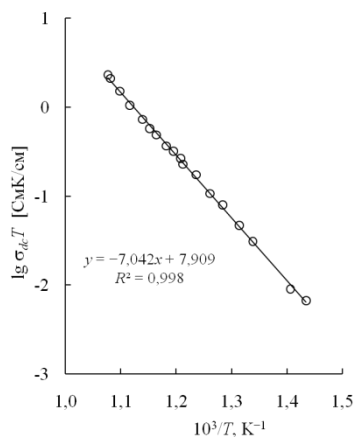


Рис. 1. Температурная зависимость проводимости трифторида европия.

- [1] Greis O., Cader M.S.R. // Thermochem. Acta. 1985. V. 87. № 1. P. 145-150,
[2] Фоминых М.В. Дисс. к.х.н. М.: МИТХТ. 1999. 149 с.,
[3] Greis O., Petzel T. // Z. Anorgan. Allgem. Chem. 1974. B. 403. № 1. P. 1-22.

Благодарности: Работа выполнена в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

e-mail: nsorokin1@yandex.ru

Бис(*o*-аминобензильные) комплексы Sc³⁺ с индено-индоловыми лигандами

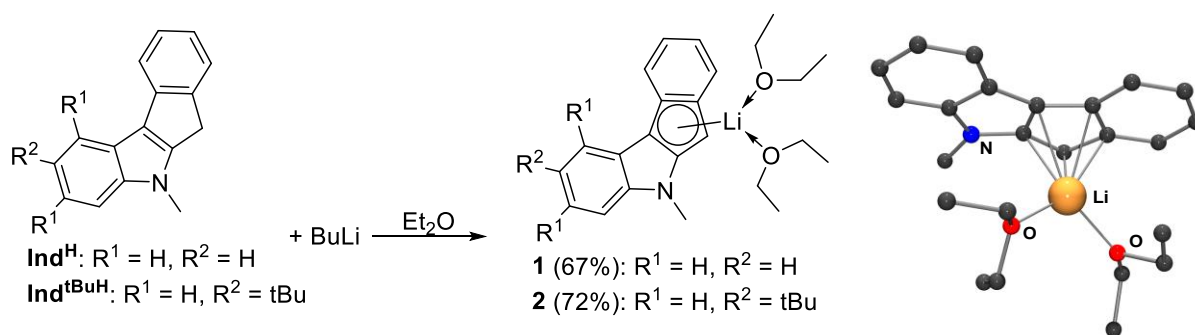
А.О. Толпыгин,^a А.А. Трифионов^{a,б}

a) ФГБУН ИМХ РАН, Нижний Новгород, РФ

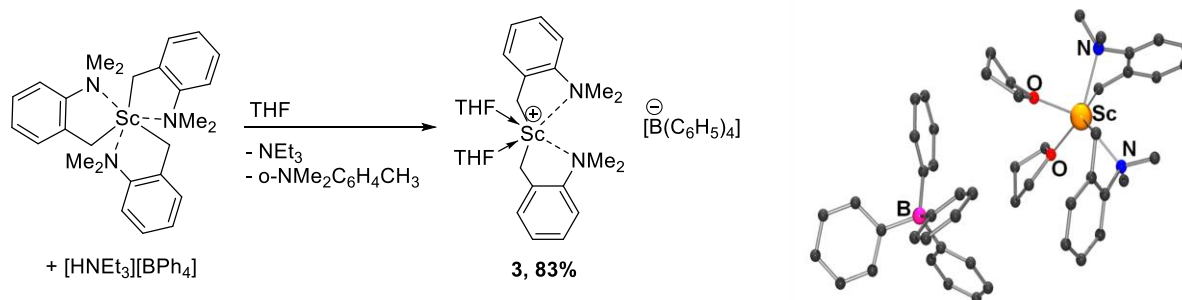
б) ФГБУН ИНЭОС РАН, Москва, РФ

Бис(*o*-аминобензильные) комплексы Ln(III) в силу сочетания высокой стабильности и реакционной способности являются перспективными объектами для исследований и применения в катализе.

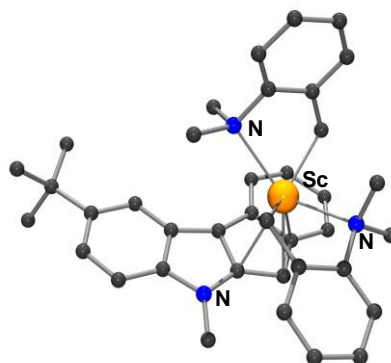
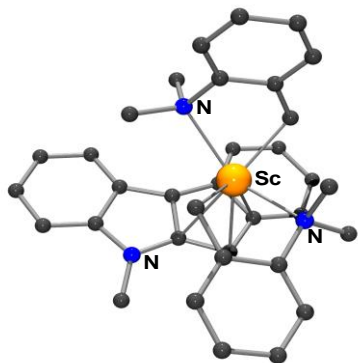
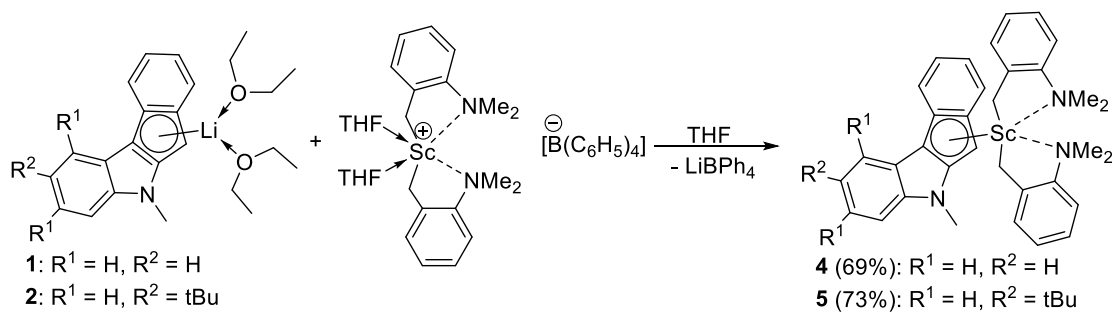
В связи с тем, что *N*-метилинденоиндолы (Ind^H, Ind^{tBuH}) не реагируют со Sc(CH₂C₆H₄-*o*-NMe₂)₃, для синтеза бис(*o*-аминобензильных) производных был выбран синтетический путь, основанный на обменной реакции между литиевыми солями индено-индолов с катионным диалкильным комплексом Sc(CH₂C₆H₄-*o*-NMe₂)₂(THF)₂[BPh₄]. С этой целью действием *n*-BuLi на Ind^H, Ind^{tBuH}, были получены соответствующие литиевые соли Ind^HLi(Et₂O)₂ (**1**), Ind^{tBuH}Li(Et₂O) (**2**).



В результате реакции эквимольных количеств Sc(CH₂C₆H₄-*o*-NMe₂)₃ с [Et₃NH][BPh₄] был получен катионный диалкильный комплекс скандия Sc(CH₂C₆H₄-*o*-NMe₂)₂(THF)₂[BPh₄] (**3**).



В результате реакций литиевых производных **1** и **2** с Sc(CH₂C₆H₄-*o*-NMe₂)₂(THF)₂[BPh₄] (**3**), был синтезирован и структурно охарактеризован ряд бис(*o*-аминобензильных) комплексов скандия Ind^HSc(CH₂C₆H₄-*o*-NMe₂)₂ (**4**), Ind^{tBuH}Sc(CH₂C₆H₄-*o*-NMe₂)₂ (**5**).



Благодарности: Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 23-13-00323.

e-mail: toao2@yandex.ru

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ БИЯДЕРНЫХ ПИВАЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЕВРОПИЯ(III) С N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

И.Г. Фомина,^a А.В. Тюрин,^a Ю.С. Заворотный^b

a) Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

b) Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына

МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Для структурно охарактеризованных комплексов $(\text{bath})_2\text{Eu}_2(\text{piv})_6 \cdot x\text{Solv}$ (1), где $\text{bath} = 4,7\text{-дифенил-1,10-фенантролин}$, $\text{piv} = (\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2^-$, $\text{Solv} = \text{EtOH}, \text{H}_2\text{O}$, $x = 0\text{--}2$, а также комплексов $(\text{phen})_2\text{Eu}_2(\text{piv})_6$ (2) и $(\text{bpy})_2\text{Eu}_2(\text{piv})_6$ (3), проявляющих значительную интенсивность и монохромность фотолюминесценции (ФЛ) при 300 К, исследованы температурная зависимость теплоемкости в интервале температур 5.96–302.88 К и температурная стабильность интегральной интенсивности ФЛ переходов иона $\text{Eu}^{3+} {}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_j$ ($j = 0\text{--}6$) в интервале температур 98–295 К. Для комплексов 1 и 2 низкотемпературные фазовые превращения отсутствуют. Установлено, что в интервале температур 98–295 К комплексы 1–3 демонстрируют высокую температурную стабильность интегральной интенсивности ФЛ переходов иона $\text{Eu}^{3+} {}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_j$ ($j = 0\text{--}6$).

Показано сохранение локального электрического поля иона Eu^{3+} в интервале температур 98–295 К в комплексах 1 и 2, а также 3, для которого на температурной зависимости теплоемкости найдена аномалия вблизи 233 К, связанная с внутрисферными термическими изменениями конформации лиганда Вру. Показано, что в интервале температур 98–295 К (–175...+22 °С) комплексы 1–3 сохраняют высокие значения абсолютного квантового выхода ФЛ, составляющие не менее 55.8, 58.2 и 41% для комплексов 1–3 соответственно. Значения абсолютного квантового выхода ФЛ комплексов 1 и 2 в интервале температур 193–295 К (–80...+22 °С) составляют не менее 58.6 и 58.8% соответственно. Незначительное уменьшение интегральной интенсивности ФЛ, соответствующей люминесцентным полосам переходов иона $\text{Eu}^{3+} {}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_j$ ($j = 0\text{--}6$), при понижении температуры для комплексов 1–3 обусловлено взаимной компенсацией температурной активации каналов передачи возбуждения лиганд–металл и каналов безызлучательной релаксации возбуждения для данных комплексов. Комплексы 1–3 являются перспективными функциональными компонентами новых люминесцентных материалов в интервале температур 98–295 К.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН. Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

e-mail: fomina@igic.ras.ru

ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ КАЛЬЦИЙ-МАГНИЙ ФОСФАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ ГАДОЛИНИЯ

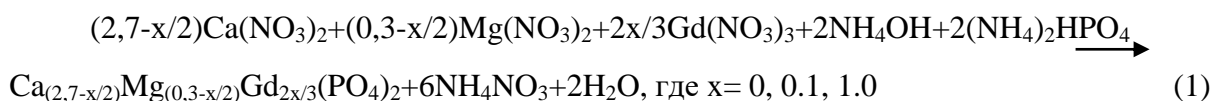
Д.Р. Хайрутдинова, П.А. Крохичева, А.М. Сенцова, М.А. Гольдберг,
А.С. Фомин, В.С. Комлев

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Россия, Москва, Ленинский пр. 49, 119991

Кальций-магний фосфаты (КМФ) в настоящее время представляют особый интерес в качестве биоматериалов. Например, цементы на основе КМФ обладают более высокой механической прочностью, чем всеобщие известные фосфаты кальция. При синтезе цементов уровень pH остается нейтральным, а термический эффект очень низким (до 22°C) [1]. Одним из наиболее перспективных направлений в разработке КМФ является допирование их редкоземельными элементами, что может позволить придать материалам антибактериальные и люминесцентные свойства [2].

В настоящей работе синтезированы КМФ, содержащие ионы гадолиния в количестве 0, 0.1 и 1.0 ат. %.

Синтез осуществлялся методом химического осаждения по нижеприведенной схеме:



После синтеза полученный осадок «выпаривали» на электрической плитке до удаления жидкой фазы, а затем термообработывали при температуре 300°C в течение 5-6 часов для удаления побочных продуктов реакции.

Порошки были аттестованы методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Tongda (Китай). Инфракрасные спектры материалов с преобразованием Фурье (FTIR) регистрировали с помощью ИК-спектрометра Nicolet Avatar-330 (США).

По данным РФА были получены однофазные порошки кальций-магний фосфата со структурой витлокита - $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$ (ICDD PDF-2, № 000-70-2064) (рис.1). При этом, ионы гадолиния не оказывали влияния на фазовый состав.

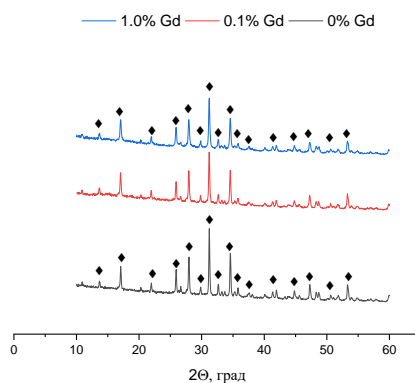


Рисунок 1. Дифрактограммы магний-замещенных витлокитов, где \blacklozenge - $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$.

По данным ИК-спектроскопии обнаружено наличие полос фосфат-групп $(\text{PO}_4)^{2-}$, лежащих в интервале $956\text{--}1140\text{ см}^{-1}$, а также при значениях пиков $563\text{ и }607\text{ см}^{-1}$ (рис. 2). Полосы адсорбированной воды лежали в интервале $3306\text{--}3631\text{ см}^{-1}$. Также, был отмечен пик нитрат-групп $(\text{NO}_3)^-$ при значении 825 см^{-1} , что может быть связано с адсорбцией нитрата из исходных реагентов, используемых при синтезе. Наличие пика $(\text{HPO}_4)^-$ группы при 920 см^{-1} характерно для магний-замещенных витлокитов [3].

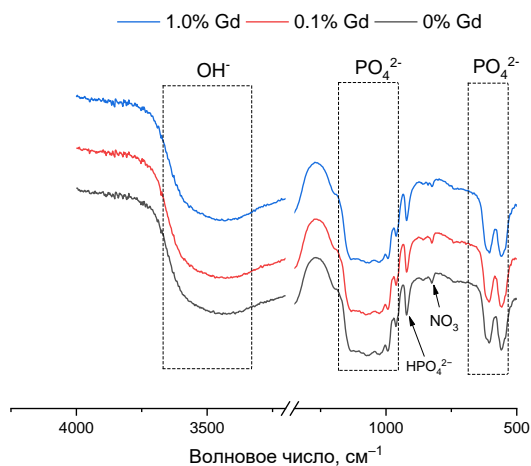


Рис. 2 ИК-спектры магний-замещенных витлокитов.

Таким образом, получены КМФ порошки со структурой витлокита. Установлено, что ионы гадолиния не оказывают влияния на формирование фазового состава КМФ в результате химического синтеза. Такие материалы могут быть перспективны для использования в регенеративно-восстановительной медицине для лечения дефектов костной ткани.

Работа выполнена при финансовой поддержке научного гранта РФФИ №23-63-10056.

e-mail: dvdr@list.ru

Список литературы:

1. P.A. Kroklicheva et al. «Zn-doped calcium magnesium phosphate bone cement based on struvite and its antibacterial properties» *Materials* 16.13 (2023): 4824.
2. A.V. Paduraru et al. «Influence of terbium ions and their concentration on the photoluminescence properties of hydroxyapatite for biomedical applications» *Nanomaterials* 11.9 (2021): 2442.
3. Kizalaite A. et al. «Dissolution–precipitation synthesis and thermal stability of magnesium whitlockite» // *CrystEngComm*. – 2023. – Т. 25. – №. 30. – С. 4370-4379.

LMCT STATES IN EUROPIUM AROMATIC CARBOXYLATES AND THEIR ROLE IN LUMINESCENCE EXCITATION PROCESSES

V.I. Tsaryuk, K.P. Zhuravlev

V.A. Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics, Russian Academy of Sciences, Fryazino Moscow reg., 141190, Russia

The processes of luminescence sensitization and quenching with the participation of ligand-metal charge transfer (LMCT) states in three groups of europium aromatic carboxylates: polar substituted benzoates (methoxy-, methylthio-, hydroxy-, thio-, aminobenzoates, and fenamates), carboxylates with π -excessive heterocycle (pyrrole- and indolecarboxylates), and phenyl- and naphthylcarboxylates with methylene bridge are considered [1]. The appearance of low-energy LMCT states O(2p)-Eu³⁺(4f) is associated with an excess of electron density on the electron-donating ligand which can delocalize to the easily reducible Eu³⁺ ion. By varying the substituents on the aromatic ring and modifying the ligands, one can control the energy of the LMCT states and thus processes of excitation energy transfer to the Eu³⁺ ion.

In polar substituted benzoates, the lone pair of electrons of the -OCH₃, -OH, -NH₂, and other substituents is conjugated with the π -electron system of the aromatic ring, that increases the electron density mainly in the *ortho*- and *para*- positions. This feature of the electronic effects of substitution is responsible for the low LMCT energy in europium *ortho*- and *para*-substituted benzoates compared to *meta*-benzoates. In pyrrole-containing carboxylates, the conjugation of the parallel oriented orbitals of the nitrogen lone pair and π -electrons of the aromatic system causes a shift of the excessive electron density towards the Eu³⁺ ion and the formation of low-energy LMCT states. The weakening of the conjugation between the carboxyl group and the aromatic fragment upon the incorporation of methylene groups -CH₂- into benzoate or naphthoate can significantly lower the energy of the LMCT state.

Comparison of the spectroscopic characteristics of Eu³⁺ and Tb³⁺ isostructural compounds facilitates the identification of LMCT states. The luminescence and luminescence excitation spectra, the lifetimes of the ⁵D₀ (Eu³⁺) and ⁵D₄ (Tb³⁺) electronic states, and the luminescence intensity at 77 and 295 K were analyzed. It is shown that in europium compounds depending on the energy of the LMCT state one of the two main luminescence quenching channels "⁵D₀ → LMCT" or "ligand → LMCT" dominates. The decrease in the luminescence intensity of some europium compounds down to "complete" quenching in going from 77 to 295 K as well as a significant shortening of the ⁵D₀ lifetime points to the first channel and a low activation energy ⁵D₀ → LMCT.

[1] V.I. Tsaryuk, K.P. Zhuravlev, P. Gawryszewska, *Coord. Chem. Rev.*, **2023**, 489, 215206.

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН.

e-mail: vtsaryuk@mail.ru

ВОЗМОЖНОСТИ СТАБИЛИЗАЦИИ АЛЮМИНАТА СТРОНЦИЯ $Sr_{0.86}Eu_{0.07}Yb_{0.07}Al_2O_4$ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РАЗЛИЧНЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ

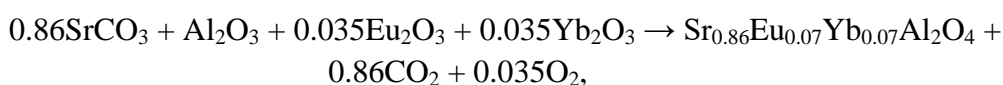
С.Е. Шарафиева, Т.О. Щерба, А.В. Федорова

Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

Алюминат стронция привлекает значительный научный интерес на протяжении последних десятилетий, что связано с особенностями его кристаллического строения. Возможности гомо- и гетеровалентного допирования алюмината стронция открывают новые перспективы для создания материалов с уникальными свойствами и разнообразными приложениями. Так, $SrAl_2O_4$ допированный европием, является люминофором, который испускает ярко-красный свет при возбуждении ультрафиолетовым излучением, что позволяет использовать его в светодиодных источниках света, индикаторах и флуоресцентных маркерах. Хорошо известно, что физико-химические свойства оксидных материалов существенным образом зависят от химического состава образца и особенностей его кристаллической структуры. В настоящее время отсутствует общая теория, объясняющая влияние природы замещающих элементов на свойства таких объектов, в связи с чем подбор составов ведется эмпирически.

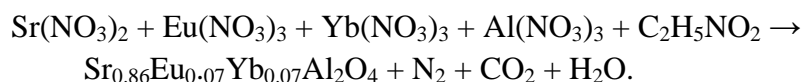
Стабильность и структурные особенности сложных оксидов существенно зависят от выбранного синтетического подхода и условий термической обработки шихты. В работе исследуется фазообразование и возможность стабилизации структуры алюмината стронция при допировании его атомами европия и иттербия, состава $Sr_{0.86}Eu_{0.07}Yb_{0.07}Al_2O_4$. Синтез образцов осуществлялся тремя методами: керамическим, методом глицин-нитратного горения и самораспространяющимся высокотемпературным синтезом.

Согласно методике стандартного твердофазного синтеза, стехиометрические количества исходных веществ, рассчитанных по уравнению твердофазной реакции



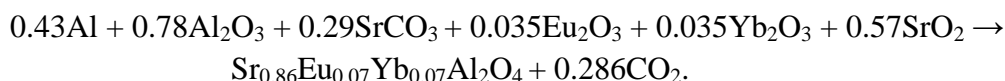
гомогенизировались в агатовой ступке в течение 1,5 часов. После этого полученная смесь таблетировалась с помощью пресс-формы из органического стекла. Прокаливание шихты осуществлялось в высокотемпературной печи при температуре 1450 °С. Финальная температура прокаливания была определена термогравиметрическим анализом образца.

Процесс глицин-нитратного горения может быть представлен уравнением реакции:



Нитраты соответствующих металлов растворяем в минимальном количестве воды при нагревании. Смесь кипятится при температуре 300 °С до упаривания. При дальнейшем нагревании смесь самовоспламеняется. Полученный продукт содержит сажу, поэтому смесь прокалили в муфельной печи при 800 °С. Полученный порошок прокаливали в высокотемпературной печи при температуре 1450 °С.

Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза осуществляли согласно уравнению твердофазной реакции:



Стехиометрические количества исходных веществ гомогенизировались в течение 30 минут в агатовой ступке, после чего смесь таблетировали. Полученный состав нагревали с медленным подъемом температуры и проведением фазового контроля на разных стадиях прокаливания.

Полученные образцы исследовались методами термогравиметрического анализа, рентгенофазового анализа, рентгенофлуоресцентной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, получены спектры эмиссии и возбуждения. Рентгенофазовый анализ образцов, полученных разными методами синтеза, показал, что при выбранных условиях эксперимента происходит фазовое расслоение. При этом во всех образцах стабилизируется кристаллическая фаза моноклинного SrAl_2O_4 . Также в образцах зафиксированы дифракционные максимумы кристаллических фаз $\text{Eu}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ и SrEuAlO_4 . Методами термогравиметрического анализа и рентгенофазового анализа установлено, что при увеличении температуры и времени прокаливания шихты фазовый состав перестает изменяться после прокаливания при температуре 1450 °С.

Спектры люминесценции для полученных разными методами образцов имеют схожий вид, однако интенсивность эмиссии существенно зависит от фазового состава образцов и, очевидно, определяется количеством фазы моноклинного алюмината стронция.

Благодарности: Автор выражает благодарность ресурсным центрам СПбГУ «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Геомодель», «Оптические и лазерные методы исследования вещества» за помощь в проведении исследований и интерпретации полученных результатов.

e-mail: sharafieva.sofia@gmail.com

ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ И СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ДИОКСИДА ТИТАНА, ДОПИРОВАННОГО САМАРИЕМ

Т.О. Щерба, С.Е. Шарафиева, А.В.Федорова

*Санкт-Петербургский государственный университет 199034, Россия,
г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9*

В настоящее время не угасает интерес ученых к изучению оптических свойств материалов на основе диоксида титана. Ширина запрещенной зоны диоксида титана составляет около 3 эВ и зависит от многих факторов: полиморфной модификации TiO_2 , размеров кристаллитов, элементного состава образцов. Наиболее распространенным способом увеличения фотокаталитической способности диоксида титана является допирование ионами переходных и редкоземельных металлов, приводящее к смещению зоны оптического поглощения и уменьшению ширины запрещенной зоны. Наиболее исследуемым в настоящее время является диоксид титана, допированный ионами переходных элементов, и гораздо меньше атомами лантаноидов.

В работе исследуются образцы диоксида титана общего состава $Ti_{1-x}Sm_xO_{2\pm\Delta}$, допированного ионами самария в концентрации 10, 20 и 30 мол. %.

Синтез образцов $Ti_{1-x}Sm_xO_{2\pm\Delta}$ осуществляли золь-гель методом. В изопропиловый спирт при постоянном перемешивании и охлаждении в ледяной бане добавляли рассчитанные количества $TiCl_4$ и Sm_2O_3 , предварительно растворенного в разбавленной соляной кислоте (1:1). По окончании добавления исходных веществ к реакционной смеси постепенно прикапывали 25% водный раствор аммиака. Полученную смесь оставляли для медленной кристаллизации на нагревательной поверхности при температуре 50-60°C в течение 2-4 дней. Ультрадисперсный осадок промывали от остатков растворителя, отделяли декантацией и центрифугированием. После цикла очистки каждый из образцов подвергался прокаливанию в муфельной печи в течение 2 дней при температуре 300°C. Полученные образцы были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, рентгенофлуоресцентной спектроскопии, спектроскопии диффузного отражения, сканирующей электронной микроскопии, проведено определение удельной поверхности образцов методом БЭТ, установлен размер пор.

Исследование фазового состава полученных образцов показало, что при выбранных условиях осаждения и термической обработки диоксид титана кристаллизуется в полиморфной модификации рутил (рис. 1).

Для определения содержания атомов самария в полученных образцах использовали рентгенофлуоресцентный спектральный анализ, проведенный по методу внешнего стандарта в матрице коммерческого TiO_2 . Содержание ионов самария достигает максимального значения 0.524 мол. %.

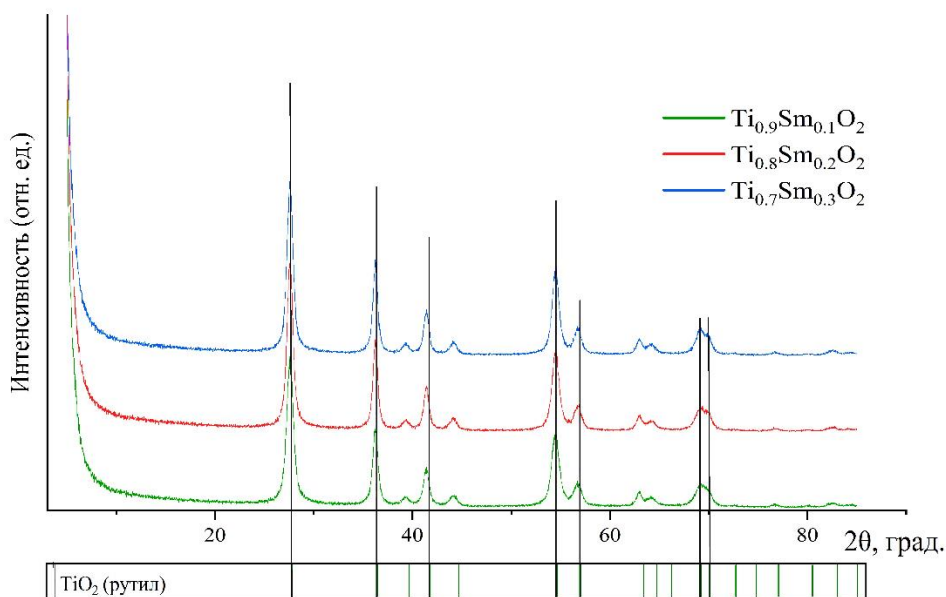


Рисунок 1 Дифрактограммы образцов $Ti_{1-x}Sm_xO_{2\pm\Delta}$

Для описания спектров диффузного рассеяния применяли основы теории Кубелки-Мунка. По спектрам диффузного отражения образцов с помощью построения Тауца определено значение ширины запрещённой зоны полученных образцов (табл. 1).

Таблица 1. Значения ширины запрещённой зоны образцов $Ti_{1-x}Sm_xO_{2\pm\Delta}$

$Ti_{1-x}Sm_xO_{2\pm\Delta}$	$x = 0.1$	$x = 0.2$	$x = 0.3$
$E_g, \text{эВ}$	2.84 ± 0.01	2.76 ± 0.01	2.81 ± 0.01

На изображениях поверхности исследуемых образцов, полученных методом сканирующей электронной микроскопии, наблюдаются кристаллиты разной формы, размер которых варьируется в диапазоне 7.5-12.1 мкм. Для исследованных образцов построены карты распределения элементов по поверхности. Установлен равномерный характер распределения атомов.

На зависимостях сорбции азота от относительного давления для всех образцов наблюдается петля гистерезиса. Величины удельной поверхности, рассчитанные методом БЭТ, составили 48.4256 м²/г, 50.6525 м²/г, 58.7956 м²/г для образцов $Ti_{1-x}Sm_xO_{2\pm\Delta}$ с содержанием самария по синтезу $x = 0.3, 0.2, 0.1$ соответственно. Распределение пор по размеру, рассчитанные методом ВЖН с корректировкой по Harkins and Jura, одинаково для образцов $Ti_{0.7}Sm_{0.3}O_{2\pm\Delta}$ и $Ti_{0.8}Sm_{0.2}O_{2\pm\Delta}$ и составляет около 6-7 нм. Размер пор образца $Ti_{0.9}Sm_{0.1}O_{2\pm\Delta}$ составляет 10 нм.

Благодарности: автор выражает благодарность Научному парку Санкт-Петербургского государственного университета за помощь в идентификации и исследовании полученных образцов

e-mail: st107825@student.spbu.ru

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ФОТОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ РАСТВОРОВ ДИГАЛИДОВ EuCl_2 И EuBr_2 В ТЕТРАГИДРОФУРАНЕ

Р.Г. Булгаков,^a Д.И. Галимов,^b С.М. Якупова,^b К.С. Василюк^b

a) Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, г. Уфа

б) Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, г. Уфа

Соединения двухвалентного европия находят широкое практическое применения в качестве люминофоров при производстве лазеров, дисплеев, визуализации биохимических процессов в медицине, сенсоров кислорода [1-3]. Традиционными прекурсорами для данных люминофоров являются дигалогениды двухвалентного европия [1,2]. В то же время люминесцентные свойства дигалогенидов европия в растворе ТГФ, широко применяемого в качестве координирующего растворителя, не изучены.

В представленной работе нами получены данные о люминесцентных свойствах растворов коммерческих дигалогенидов двухвалентного европия EuCl_2 и EuBr_2 в ТГФ. Для этих дигалогенидов впервые измерены спектры поглощения, фотолюминесценции (ФЛ) и возбуждения ФЛ, квантовые выходы ФЛ, времена жизни возбужденных ионов Eu^{2+*} , обусловленные разрешенным интерконфигурационным переходом $5d^1 \rightarrow 4f^7$. Спектр поглощения раствора EuCl_2 в ТГФ содержит две широкие полосы при 248 нм и 320 нм (Рис. 1а, кривая 1), практически совпадающие с максимумами известного спектра EuCl_2 в водно-кислом растворе при 248 нм и 333 нм [4]. Спектр поглощения раствора EuBr_2 в ТГФ также содержит широкий максимум при 263 нм (Рис. 1а, кривая 2), который сдвинут в красную область спектра относительно первого максимума спектра EuCl_2 . Этот красный сдвиг, как и в случае твердых дигалидов EuCl_2 и EuBr_2 , изученных нами ранее[5], связан с проявлением нефелоксетического эффекта.

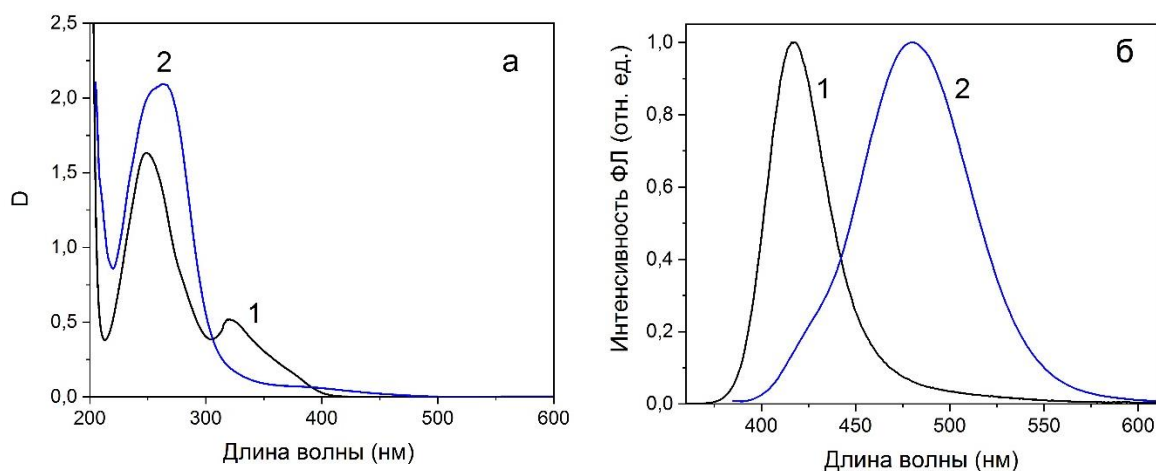


Рис. 1. Спектр поглощения (а) и фотолюминесценции (б) 10^{-3} М растворов EuCl_2 (1) и EuBr_2 (2) в ТГФ. $l = 1$ см (1, 2), $\lambda_{\text{возб}} = 320$ (1), 350 (2) nm.

Спектр поглощения EuBr_2 по сравнению со спектром EuCl_2 в ТГФ, в водном и спиртовом растворах содержит вырожденную длинноволновую полосу в виде слабого плеча. Наличие второй хорошо разрешенной длинноволновой полосы в спектре поглощения EuCl_2 и ее вырождение в спектре EuBr_2 мы связываем с более эффективным расщеплением уровней переходов $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$ в более сильном поле аниона Cl^- , который благодаря меньшему размеру атома хлора расположен ближе к катиону Eu^{2+} .

Спектры ФЛ растворов располагаются в классической для иона Eu^{2+} синеголубой области спектра и имеют один диффузный максимум при 417 и 482 нм для EuCl_2 и EuBr_2 соответственно (Рис. 16). Спектры возбуждения ФЛ исследуемых растворов EuCl_2 и EuBr_2 в ТГФ содержат широкий максимум при 324 и 348 нм соответственно. В спектрах ФЛ и возбуждения ФЛ аналогично спектрам поглощения наблюдается батохромный сдвиг максимумов в красную область спектра для раствора EuBr_2 в ТГФ по сравнению со спектром EuCl_2 , обусловленный проявлением нефелоксетического эффекта.

Измерены квантовые выходы ФЛ растворов EuCl_2 (0,07) и EuBr_2 (0,12). Время жизни ионов Eu^{2+*} в исследуемых растворах располагается в характерной для двухвалентного состояния наносекундной области и составляет 194,0 нс для EuCl_2 и 213,0 нс EuBr_2 .

Таким образом, в данной работе изучены люминесцентные свойства (спектры поглощения, ФЛ и возбуждения ФЛ, времена жизни возбужденного состояния ионов Eu^{2+*} и квантовые выходы ФЛ) широко применяемых в качестве прекурсоров для синтеза люминофоров EuCl_2 и EuBr_2 в растворе ТГФ в индивидуальном виде. Обнаружен батохромный сдвиг максимумов в спектрах ФЛ и возбуждения ФЛ, а также поглощения исследуемых растворов EuCl_2 и EuBr_2 в ТГФ, обусловленный проявлением нефелоксетического эффекта влияние аниона на ион Eu^{2+} .

Литература

1. Qiao J., Zhou G., Zhou Y., Zhang Q., Xia Z. // *Nat. Commun.* 2019, 10, 5267.
2. Rashid M.M., Corbin B.A., Jella P., Ortiz C.J., Hassan Samee M.A., Pautler R.G., Allen M.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2022, 144, 50, 23053–23060.
3. Galimov D.I., Yakupova S.M., Vasilyuk K.S., Bulgakov R.G. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2021, 418, 113430.
4. Булгаков Р.Г., Казаков В.П., Коробейникова В.Н. // *Химия высоких энергий.* 1973, 7, 4, 374-375.
5. Galimov D.I., Bulgakov R.G. // *Lumin.* 2019, 34, 127.

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Института физики молекул и кристаллов и Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации. (№ гос. регистрации FMRS-2022-0077)

e-mail: profbulgakov@yandex.ru

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Аксенов С.М.	O24 , P40	Бочкарев М.Н.	O102, O103, P13, P82
Акулинин П.В.	O18	Брага Е.В.	O34
Алекберов З.М.	P19	Булгаков Р.Г.	P91, P131
Алексеева О.А.	P79	Бузанов Г.А.	O22, O82
Амиров Р.Р.	O76, P64	Бузоверов М.Е.	O68
Аникина Е.Ю.	P1	Булатова Т.С.	P10
Антипин А.М.	P79	Бурлакова М.А.	O28, O95
Антипин И.С.	O6, O87, P79	Буторлин О.С.	P12
Антропова Т.В.	P93	Бухвалова С.Ю.	P13
Анфимова И.Н.	P93	Бучинская И.И.	P47
Артемьева М.А.	O77, P3	Валова М.С.	O31
Архарова Н.А.	O62	Вараксина Е.А.	O14, O36, O86
Афонин М.Ю.	O84, P8	Васильева Д.Н.	O78 , P66
Ахмедов Э.И.	P90	Васильченко Д.Б.	O16
Ахмедова Н.Ф.	P90, P105	Васильюк К.С.	P91, P131
Бабаева Т.А.	P90	Вашурин А.С.	P15
Бабайлов С.П.	O87	Вербецкий В.Н.	P1, P54
Бабкин А.И.	PL1	Верченко В.Ю.	O73
Бабешкин К.А.	O9, O14, P49	Веселова В.О.	P17
Бадиков А.Р.	P5	Виданов В.Л.	P19
Баевский М.Ю.	P115	Власова Т.С.	O32
Бажин Д.Н.	O31	Вологжанина А.В.	P63
Бажина Е.С.	O9 , O14, P38	Волостных М.В.	P88
Базякина Н.Л.	P6	Волошин Я.З.	P34
Балабанов С.С.	O70	Воронина Ю.К.	O9, O36
Балашова Т.В.	O102, O103	Воронкова В.И.	P79
Баравиков Д.Е.	P50	Вострикова К.Э.	O11
Бардонов Д.А.	O4, P8 , P33, P75, P89	Гавриков А.В.	O41 , O68
Батулин Р.Г.	O6	Гайтко О.М.	P17, P21
Беккер О.Б.	P50	Галеева А.И.	P92, P117
Белов А.С.	P34	Галимов Д.И.	P91, P131
Белова Е.В.	O9	Галяметдинов Ю.Г.	P92
Белова С.А.	P34	Гатауллина Р.М.	O76 , P64
Белоусов Ю.А.	O33 , O60, P29, P42, P43, P60, P68, P81	Гашигуллин Р.А.	O28, P23
Бетина А.А.	P10	Гирсова М.А.	P93
Беттельс Е.К.	O22	Глебов Е.М.	O16
Билида Е.Ю.	P49	Гоголева Н.В.	O9, O45
Блинникова Д.А.	O95	Головин С.Н.	O26, P26
Блинов Д.О.	O89	Головина Г.Ф.	P93
Бовкунова А.А.	O14 , P38	Голодухина С.В.	P27
Богачёв М.А.	PL1, O85	Голубев Д.В.	O18
Богачев Н.А.	O53, P12	Гольдберг М.А.	O74, P124
Богомяков А.С.	O87	Гончаренко В.Е.	O12, O32, O33, O60, P29, P42, P43, P60, P78
Болотина Н.Б.	P24, P86	Гончаров А.С.	P30
Болотько А.Е.	O86	Горбунова Ю.Г.	PL7
Бондарева А.Ф.	O77	Гребенюк Д.И.	O28, O98
Ботнарь А.А.	P15	Гривин В.П.	O16

Григорьев М.С.	O22, O82	Калинина Н.А.	P101
Григорьев М.В.	O93	Караваев И.А.	O18, O22 , O82
Григорьева В.Д.	O77, P3	Каримов Д.Н.	O62, P44 , P99
Гридчина В.М.	P24	Каткова М.А.	P71
Губайдуллин А.Т.	O6, O87	Кварталов В.Б.	P79
Гуменюк В.М.	P32	Кендин М.П.	O28, O100 , P23
Гусев А.Н.	O34 , P103	Кетков С.Ю.	P71
Дегтярева С.С.	O4, P33	Ким А.К.	O104
Дементьева Е.В.	P84	Кисель А.А.	PL1, P65
Додонов В.А.	P61, P70	Кискин М.А.	O1, O8, O9, O14, O34, O45, O89, P38, P50, P71, P103, P107
Долгушин Ф.М.	P50	Ковтун О.Г.	O41
Долженко В.Д.	O12 , P78	Ковылина Т.А.	P13
Дороватовский П.В.	O6, O87	Козлова Е.А.	P45
Дорофеев В.В.	O104	Козлова Т.О.	O78, P66
Доценко В.В.	O64, P83	Козюхин С.А.	P26
Дудкин С.В.	P34	Колдаева М.В.	P47
Дудко Е.Р.	O96	Колташев В.В.	O104
Евстропов Т.О.	O70	Комлев В.С.	O74, P124
Егорышева А.В.	P27	Конник О.В.	P103
Елбаев Э.Р.	P94	Конохова А.Ю.	O84
Еременко И.Л.	O1, O9, O14, O36, O40, O45, O67, O86, O89, P38, P50, P63, P107	Конченко С.Н.	PL4, O43, O84, O106, P8
Ермолин И.Д.	P35	Коптев М.Ю.	O104
Ефимов Н.Н.	O9, O14, O68, O89, P38, P49, P63	Копытов Д.В.	P84
Ефромеев Л.М.	P36	Корников А.И.	O65
Ёров Н.У.	P1	Коротеев П.С.	P49
Жданов А.П.	P73	Короткова Н.А.	O41
Жижин К.Ю.	P73	Коршунов В.М.	O32
Журавлев К.П.	P95	Косьянов Д.Ю.	O70
Забродина Г.С.	P71	Котцов С.Ю.	O9
Заворотный Ю.С.	P123	Коченкова Ю.А.	O71
Заворотько А.Э.	P92	Кочина А.О.	P6
Загайнов И.В.	P97	Кошелев А.В.	O62
Заиров Р.Р.	O30	Кошелев Д.С.	O55 , P84
Закария Х.А.	P37	Кошенскова К. А.	O1, P50
Замятин О.А.	P52	Кощеев А.М.	P19
Заполоцкий Е.Н.	O87	Краснов М.В.	P52
Зарецкая У.И.	P38	Крот П.А.	P54
Зарубина Е.С.	P40	Крохичева П.А.	O74 , P124
Зорина-Тихонова Е.Н.	O89, P61	Крупин А.С.	P92
Иванов П.И.	P30	Крылосов А.В.	P56
Иванова А.А.	P42	Кубасов А.С.	O22, O82
Иванова А.Т.	P98	Кудякова Ю.С.	O31
Ивановская Н. А.	P99	Кузнецова О.В.	P13
Илюхин А.Б.	O68, P49	Кузьмин Н.Н.	P58
Ильичев В.А.	O102, P82	Куликова Т.И.	P13
Имшенник В. К.	O1	Кульчу А.Н.	O73
Исламов Д.Р.	O6	Куриленко Л.Н.	P93
Исламов М.М.	P43	Лебедева О.Е.	O26, P26, P77
		Либерман Е.Ю.	P30

Лидер Е.В.	О64, P83	Петрова А.С.	P12
Литвинов И.А.	О6, O87	Плукчи К.Р.	P27
Лишова-Дворецкая С.Д.	P60	Поздняков И.П.	O16, O64, P83
Логвиненко Ю.В.	O12	Поликовский Т.А.	O33
Лукина Д.А.	O49	Полухин М.С.	O22, O82
Лукьянова С.А.	P94	Полякова С.К.	O102, O103
Лунёв А.М.	P81	Попова Е.Ф.	P27
Луценко И.А.	O1 , O40, P50	Потапов А.С.	O38, O96
Лушникова А.А.	O41	Похиленко А.А.	P64
Лысенко К.А.	O33, P89	Причислый К.С.	O80
Любов Д.М.	P35, P37, P65	Прокопьева Д. Д.	P65
Макаров В.М.	P61	Проценко М.Р.	P66
Максимов П.Н.	P101	Прочухан Д.К.	P111
Мальцев В.В.	P58	Прошина Д.С.	P68
Мамедов С.Э.	P90, P105	Пунтус Л.Н.	P89
Мамедов Э.С.	P105	Пустоваров В.А.	O20
Мартынов А.Г.	O108	Пушкаревский Н.А.	O43 , O106
Матигоров А.В.	O93	Разборов Д.А.	P61, P70
Матюхина А.К.	O9, O89	Разворотнева Л.С.	P27
Махмудова Н.И.	P105	Расцветаева Р.К.	O24, P40
Мацкевич Н.И.	P94	Ребрин О.И.	P56
Мельников А.А.	O16	Ретивов В.М.	O22
Мельникова Е.Д.	P113, P115	Ройтерштейн Д.М.	O4 , P8, P33, P75, P89
Мерещенко А.С.	O53, O80, P10, P12	Рогожин А.Ф.	O102 , P82
Метлин М.Т.	O14, O33	Рудмин М.А.	P101
Микляева Е.П.	P58	Руднев А.В.	O47
Миняев М.Е.	P8	Румянцев Р.В.	P45, P71
Миронов А.В.	O73	Русейкина А.В.	O93
Молодкина Е.Б.	O47	Рябчикова М.Н.	P73
Моторин С.Е.	O104	Рязанцев А.А.	P30
Муравьев С.В.	O104	Садртдинова Г.И.	P75
Мустафина А.Р.	PL2, O30	Саварец А.Р.	O12, P78
Насонова М.С.	P113	Савикин А.П.	P52
Наумов Н.Г.	O20	Савинкина Е.В.	O18 , O22, O82
Нелюбин А.В.	P73	Савченко В.Д.	P95
Низамеева Г.Р.	O87	Салоутин В.И.	O31
Никандров Н.М.	O28, O91	Самигуллина А.И.	O6
Никифоров В.Г.	O76	Санженакова Е.А.	O64, P83
Никифорова М.Е.	P107	Сарнит Е.А.	P113, P115
Николаев А.А.	P109	Селиванова Н.М.	P98, P117
Николаев Р.Е.	O20	Селиверстов Е.С.	P77
Новикова В.А.	P63	Селихов А.Н.	PL1, O85
Новикова Н.Е.	P79	Семенов В.Э.	P98
Новичихин С.В.	O1	Семешкина Д.Д.	O12, P78
Овсянников А.С.	O6 , O87	Сенцова А.М.	O74, P124
Орехова К.Н.	P84	Середа Н.С.	P109
Орлова А.В.	O58	Сиваев И.Б.	P89
Орлова Е.И.	P79	Сидоров А.А.	O36, O67, O86, P107
Остапчук Е.А.	O93	Сидорова Е.В.	P79
Павлов Д.И.	O96	Сидорук А.В.	P81
Панкратов Н.Ю.	P54	Силантьева Л.И.	P82

Синица Д.К.	O43, O106	Цымбаренко Д.М.	O28 , O91, O95, O98, O100, P23
Скатова А.А.	O49	Черкасов А.В.	P35
Скрипкин М.Ю.	P12	Черкасова Е.В.	O3
Смирнова Е.С.	P79	Черкасова Т.Г.	O3
Смирнова К.С.	O64, P83	Чернышова А.В.	P109
Соловьева С.Е.	O6, O87	Чернятьева А.П.	O24
Солодов А.Н.	O76, P64	Чистяков А.С.	O67, O86
Сорокин Н.И.	P44, P119	Шапошник В.В.	P113
Сорокин Т.А.	P79	Шарафеев А.Р.	O104
Сорокина Н.И.	P79	Шарафиева С.Е.	P127, P129
Стрельникова Ю.В.	O6, O87	Шатров Т.Д.	O67
Сумачев К.Э.	P52	Шаульская М.Д.	O28, O98 , O100
Сухих Т.С.	O43, O84, O106, P8	Швецова Е.О.	P115
Сяолинь Юй	O38	Шевельков А.В.	PL3, O73
Тайдаков И.В.	O14, O32 , O33, O36, O86, P29	Шейченко Е.Д.	P88
Тарасенко М.С.	O20	Шикин Д.Д.	O60 , P68
Терешина И.С.	P1, P54	Шицевалова Н.Ю.	P86
Тихомирова Т.В.	P15	Шмелев А.Г.	O76
Товстик О.В.	P84	Шмелев М.А.	O9, O14, O36 , O45, O67, O86, P36, P38
Тойкка Ю.Н.	O53	Шульгин В.Ф.	P103
Толпыгин А.О.	P121	Щерба Т.О.	P127, P129
Трифонов А.А.	PL1 , O85, P35, P37, P65, P121	Щицевалова Н.Ю.	P24
Трифонов В.А.	O20	Эдилова Ю.О.	O31
Трушова В.А.	P109	Эрдели К.Э.	P89
Тюрин А.В.	P123	Эренбург М.Р.	O47
Уварова М.А.	O40	Якупова С.М.	P91, P131
Уточникова В.В.	O29, O55, O58, O65, P84	Ямнова Н.А.	O24
Фагин А.А.	P13	Япрынцев А.Д.	O71, P32, P88
Федин В.П.	O38	Япрынцев М.Н.	O26
Федорова А.В.	P111, P127, P129	Afanaseva E.V.	O57
Федунов Р.Г.	O16	Buzanov G.A.	O51
Федюшкин И.Л.	O49, P6, P61, P70	Dhoble S.J.	O20
Феоктистова А.В.	O12	Kolesnikov I.E.	O57
Филофеев С.В.	O70	Korenev V.S.	PL6
Фомин А.С.	O74, P124	Kuznetsov N.T.	O51
Фомина И.Г.	P71, P123	Mamonova D.V.	O57
Фоминых М.В.	P119	Nipan G.D.	O51
Фукин Г.К.	P45	Schleid Th.	O93
Хайрутдинова Д.Р.	O74, P124	Seyed Dorraji M.S.	O62
Халания Р.А.	O73	Sokolov M.N.	PL6
Хамалетдинова Н.М.	P13	Tsaryuk V.I.	P124
Хапаева П.Ю.	O45	Turyshev E.S.	O51
Харитоновна Е.П.	P79	Zhizhin K.Yu.	O51
Хвощевская Д.А.	P17	Zhuravlev K.P.	P126
Хрыкина О.Н.	P24, P86		
Царюк В.И.	P95		
Цориева А.В.	O32		